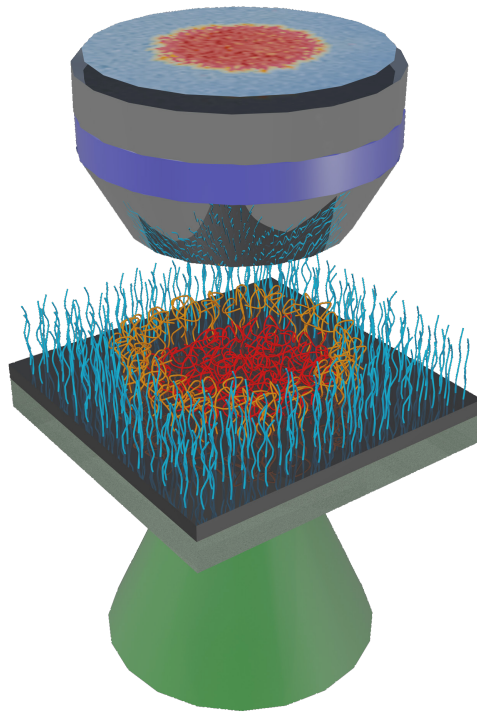


Intrinsische Schaltkinetik und Thermodynamik thermoresponsiver Polymerbürsten



Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften

vorgelegt von
Crispin Amiri Naini
geb. am 7. Januar 1986
in Duisburg

Physikalische Chemie
Universität Duisburg-Essen
Juli 2014

Titelbild

Dreidimensionale Darstellung des Konzepts der photothermischen Manipulation einer thermoresponsiven Polymerbürste mittels eines fokussierten Laserstrahls und simultaner Beobachtung des Schaltprozesses mittels konventioneller Lichtmikroskopie.

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von November 2010 bis Juli 2014 in der Fakultät für Chemie der Universität Duisburg-Essen unter Anleitung von PD Dr. Nils Hartmann in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Eckart Hasselbrink angefertigt.

Tag der Disputation: 7. Januar 2015

Gutachter: PD Dr. Nils Hartmann
Prof. Dr. Mathias Ulbricht
Prof. Dr. Dirk Kuckling (Universität Paderborn)

Vorsitzender: Prof. Dr. Eckhard Spohr

Inhalt

1. EINLEITUNG

2. GRUNDLAGEN

2.1. Thermoresponsive Polymersysteme.....	7
2.1.1. Einzelketten	9
2.1.2. Gele	12
2.1.3. Bürsten	14
2.1.3.1. Einordnung und Definition des Bürstenregimes.....	14
2.1.3.2. Schaltverhalten einer Bürste	18
2.1.3.3. Anwendungsfelder	19
2.2. Physikalisch-chemische Grundlagen	21
2.2.1. Thermodynamische Grundlagen.....	21
2.2.2. Kinetische Grundlagen.....	28
2.2.3. Chemische Struktur	32
2.2.3.1. PNIPAAm	33
2.2.3.2. PDMAEMA	36
2.2.4. Wechselwirkungen mit Ionen.....	39
2.2.5. Wechselwirkungen mit Lösungsmittelgemischen.....	43
2.2.6. Wechselwirkungen mit Proteinen und Goldnanopartikeln	44
2.3. Synthese dünner Polymerbürstenfilme.....	47
2.3.1. Aufbau des Trägersubstrats	49
2.3.2. Organische Monoschichten.....	50
2.3.3. Initiatorimmobilisierung.....	53
2.3.4. ATRP.....	54
2.3.4.1. ATRP-Systeme zur PNIPAAm-Synthese	56
2.3.4.2. ATRP-Systeme zur PDMAEMA-Synthese.....	57
2.4. Laserverfahren	59
2.4.1. Generierung und Fokussierung von Laserstrahlung.....	59
2.4.2. Photothermischer Effekt	63
2.4.3. Photothermische Lasermanipulation	66

3. EXPERIMENTELLER TEIL

3.1. Probenpräparation.....	71
3.1.1. Probenvorbehandlung.....	72
3.1.2. Initiatorimmobilisierung.....	74
3.1.3. ATRP.....	75
3.2. Probenstrukturierung.....	78
3.2.1. Laserstrukturierung.....	78
3.2.2. Elektronenstrahlstrukturierung.....	83
3.3. Charakterisierung.....	84
3.3.1. Rasterkraftmikroskopie (AFM).....	84
3.3.2. Lichtmikroskopie (LM).....	85
3.3.3. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS).....	85
3.4. Aufbau zur dynamischen Lasermanipulation.....	86
3.4.1. Aufbau und Strahlführung.....	86
3.4.2. Elektronische Ansteuerung.....	92
3.4.3. Kalibrierung und Justage.....	96
3.4.3.1. Kamerasehfeld.....	96
3.4.3.2. Thermistoren.....	98
3.4.3.3. Photodiode, AOTF, Leistungsdetektor.....	100
3.4.3.4. Fokusjustage.....	102
3.4.4. Stabilitätstests.....	103
3.4.4.1. Laserstrahlqualität und -charakteristik.....	103
3.4.4.2. Stabilität der Laserleistung.....	105
3.4.4.3. Qualität und Charakteristik der Beleuchtungsquellen.....	107
3.4.4.4. Stabilität der Beleuchtungsquelle.....	109
3.5. Experimentelle Durchführung.....	110
3.5.1. Stationäre Heiz- und Kühlexperimente.....	110
3.5.2. Stationäre Laserexperimente.....	114
3.5.2.1. Thermoresponsive Polymere.....	114
3.5.2.2. Carbonsäuren.....	117
3.5.3. Stroboskopische Laserexperimente.....	119
3.5.3.1. Methode A: Zeitliche Änderung des Strukturradius.....	121
3.5.3.2. Methode B: Zeitliche Intensitätsänderung auf Kreisringen	121

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1. Thermodynamik von PNIPAAm in Wasser	125
4.1.1. Globales Schaltverhalten	126
4.1.1.1. Bestimmung der LCST	128
4.1.1.2. Einfluss der Schichtdicke.....	130
4.1.1.3. Einfluss des Wellenlängenspektrums	131
4.1.1.4. Einführung des thermodynamischen Modells	133
4.1.1.5. Bestimmung thermodynamischer Größen	136
4.1.2. Lokales Schaltverhalten.....	144
4.1.2.1. Demonstration des Schaltverhaltens	144
4.1.2.2. Abhängigkeit von der Laserleistung.....	147
4.1.2.3. Temperaturprofile bei Raumtemperatur	149
4.1.2.4. Temperaturprofile bei höheren Wassertemperaturen.....	152
4.2. Kinetik von PNIPAAm in Wasser	156
4.2.1. Demonstration des Schalteffekts.....	156
4.2.2. Laterales Wachstum und Schrumpfen des kollabieren Bereichs.....	158
4.2.3. Intrinsische Schaltkinetik bei Raumtemperatur.....	161
4.2.4. Intrinsische Schaltkinetik bei höheren Wassertemperaturen	166
4.2.5. Einführung des kinetischen Modells.....	167
4.2.6. Bestimmung thermokinetischer Größen.....	170
4.3. Einfluss interner Parameter	
auf die Kinetik und Thermodynamik von PNIPAAm	174
4.3.1. Schaltstabilität	174
4.3.2. Schichtdicke	176
4.3.3. Polymerisationssystem	182
4.3.4. Pfropfdichte	186
4.3.5. Mikrostrukturen	190
4.3.6. Nanostrukturen.....	193
4.4. Einfluss externer Parameter	
auf die Kinetik und Thermodynamik von PNIPAAm	198
4.4.1. Salze	198
4.4.1.1. Anionen.....	199
4.4.1.2. Kationen	205
4.4.1.3. Konzentrationseffekte	210

4.4.2. Alkohole.....	216
4.4.2.1. Lineare einwertige Alkohole	216
4.4.2.2. Verzweigte einwertige Alkohole	222
4.4.3. Nanopartikel und Proteine	224
4.5. Ausblick	
Kinetik und Thermodynamik von PDMAEMA in Wasser	225
4.5.1. Schaltverhalten in Wasser	225
4.5.2. Einfluss des pH-Werts	230
4.5.3. Nanopartikel und Proteine	233

5. ZUSAMMENFASSUNG

6. ANHANG

6.1. Proben.....	245
6.1.1. Tabellarische Übersicht	245
6.1.2. Charakterisierung der trockenen Schichtdicke	248
6.1.3. Charakterisierung der Pfropfdichte	250
6.2. Programmentwicklung.....	253
6.2.1. Steuerungsprogramm A.....	253
6.2.2. Steuerungsprogramm B	258
6.2.3. Auswertungsprogramm	260
6.3. Berechnung optischer Eigenschaften	264
6.3.1. Berechnung des mittleren Reflexionsgrads	264
6.3.2. Berechnung des mittleren gewichteten Reflexionsgrads.....	267
6.4. Berechnung instationärer und stationärer Temperaturprofile.....	270
6.4.1. Numerische Temperaturrechnungen.....	270
6.4.1.1. Modellaufbau und Randbedingungen	271
6.4.1.2. Ergebnisse der Hauptrechnungen.....	276
6.4.1.3. Variation der Modellparameter.....	282
6.4.1.4. Anpassung des Modells für Silicium im Vakuum	287
6.4.2. Analytische Temperaturrechnungen	290

6.5. Literaturverzeichnis	293
6.6. Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	302
6.6.1. Abkürzungen	302
6.6.2. Symbole	305
6.7. Publikationsliste	311
6.7.1. Referierte Publikationen	311
6.7.2. Fachvorträge und Poster	311
6.8. Danksagung	312
6.9. Lebenslauf	314
6.10. Erklärung	316

1. Einleitung

Synthetische Polymere sind eine der wichtigsten Schlüsseltechnologien des 20. und beginnenden 21. Jahrhunderts und haben die materielle Kultur und das Leben der Menschen signifikant geprägt und verbessert [1].

Besonders faszinierend und innovativ sind stimuliresponsive Funktionspolymere, die mit einer Änderung ihrer physikalischen oder chemischen Eigenschaften auf eine externe oder interne Veränderung einer Umgebungsbedingung reagieren [2-6]. Handelt es sich bei diesem Stimulus um die Temperatur, wird von thermoresponsiven Polymeren gesprochen. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass sich ihre Löslichkeit in einem Lösungsmittel als Funktion der Temperatur ändert [6-9]. Mit einer gezielten Temperaturregelung kann das Polymer zwischen zwei konformativen Zuständen, einem gequollenen und einem entquollenen Zustand, reversibel geschaltet werden. Thermoresponsive bzw. im Allgemeinen stimuliresponsive Polymere werden deshalb auch als *intelligente* oder *smarte* Polymere bezeichnet und bieten aufgrund dieses einzigartigen Verhaltens sehr vielseitige Einsatzmöglichkeiten insbesondere im Bereich der Materialwissenschaften sowie der Medizin- und Biotechnik.

Bereits in Anwendung befinden sich schaltbare Makro- und Mikrogele, die durch Quervernetzung von stimuliresponsiven Polymerketten hergestellt werden können. Diese werden beispielsweise als Aktuatoren im Bereich der Mikrofluidik in Mikroventilen [10-12] oder im Bereich der Optik in adaptiven Mikrolinsen [13] eingesetzt. Schaltbare Polymergele haben sich aber vor allem als Drug-Delivery-Systeme etabliert. In Form von Mikrokapseln und -containern [14,15] werden diese eingesetzt, um kontrolliert chemische oder pharmazeutische Wirkstoffe [16] aber auch Bakterien oder Zellen [17] aufzunehmen und gezielt wieder freizusetzen.

Durch das Pfropfen von stimuliresponsiven Polymerketten an einer Oberfläche eröffnen sich durch schaltbare Polymerbürsten neue Wege für innovative Anwendungen. Insbesondere mit der Entwicklung lebender Polymerisationstechniken auf Basis der kontrollierten radikalischen Polymerisation [18,19], steht seit Mitte der 90er Jahre ein einzigartiger Ansatz zur Verfügung, mit dem kontrolliert dicht gepackte schaltbare Polymerbürsten hergestellt werden können. Ein Vorteil im Vergleich zu Makro- und Mikrogele liegt im hohen Miniaturisierungsgrad der Polymerbürsten bis in den Nanometermaßstab. Mit schaltbaren Polymerbürsten können dünne Schichten auf diversen Oberflächengeometrien

mit bisher unerreichten Schaltzeiten und Empfindlichkeiten konzipiert werden. So wurden bereits Anwendungen für selbstreinigende Oberflächen gezeigt, deren Benetzungsverhalten gezielt gesteuert werden kann [20-23]. Auch ein reversibles Immobilisieren und Ablösen von Proteinen [24,25] sowie von Zellen und Mikroorganismen [26,27] wurde demonstriert. Als Aktuator können schaltbare Polymerbürsten beispielsweise auf einem Cantilever aufgepfropft werden, welcher dann gezielt ausgelenkt werden kann [28-31]. Auch schaltbare Polymerbürsten auf Oberflächen mit gekrümmter Geometrie wurden intensiv erforscht. So wurden beispielsweise schaltbare Mikrokanäle für die Mikrofluidik [32], schaltbare Kern-Schale-Partikel [33-37] und schaltbare Membranen für die Ultrafiltration [38-40] entwickelt.

In Hinblick auf die Entwicklung solcher leistungsfähiger Anwendungen ist ein fundamentales Verständnis über thermoresponsive bzw. stimuli responsive Polymere unverzichtbar. Während für Gele viele Untersuchungen zur Schaltkinetik und Schaltthermodynamik durchgeführt wurden, fehlen für Polymerbürsten bis heute insbesondere zur Schaltkinetik entsprechende Daten. Auf Basis der Ergebnisse zu thermoresponsiven Makrogelen, die in den 80er Jahren von Tanaka et al. gewonnen wurden, sind für sub-100 nm Polymerbürsten Antwortzeiten im Milli- und Mikrosekundenbereich zu erwarten [41-43]. Experimentell konnte dies bis heute keine Arbeit beweisen. Bisherige Ansätze verschiedener Arbeiten [44-47] scheiterten dabei an den experimentellen Anforderungen, da diese entweder den Stimulus nicht schnell genug bereitstellen konnten oder die Detektion des Antwortsignals der Polymerbürste langsamer erfolgte.

Mit der vorliegenden Arbeit wird eine neue innovative Lasermanipulationsmethode eingesetzt, die es erstmals ermöglicht, die Schaltkinetik von ultradünnen thermoresponsiven Polymerbürsten zu untersuchen. Die Idee besteht darin, die für den Schaltprozess notwendige Wärme photothermisch durch die Bestrahlung mit grünem fokussierten Laserlicht instantan bereitzustellen. Das Besondere hierbei ist, dass durch die Verwendung eines gaußförmigen Strahlprofils Temperaturprofile erzeugt werden, die es erlauben, die temperaturabhängige Schaltkinetik thermoresponsiver Polymerbürsten zu untersuchen. Zusätzlich kann anstatt eines Laserstrahls die für den Schaltprozess notwendige Wärme auch mit einem konventionellen Heizelement bereitgestellt werden. Durch langsames Aufheizen und Abkühlen des Lösungsmittels wird so die Thermodynamik des Schaltprozesses im Gleichgewicht untersucht.

Detektiert wird der Schaltprozess verzögerungsfrei mittels optischer Lichtmikroskopie. Hierbei handelt es sich um eine parallel arbeitende, nicht-invasive Detektionsmethode. Das Messprinzip beruht darauf, dass eine Schichtdickenänderung der Polymerbürste zu einer Änderung der optischen Reflektivität führt, die mit dem Mikroskop zeitgleich detektiert wird. Aufgrund des rein optischen Messprinzips wird der Schaltprozess durch die Detektion nicht beeinflusst. Für diese Methode wird ein Schichtsystem aus Glas/Titan/Silicium/Polymerbürste/Wasser eingesetzt. Die Titanschicht dient zur Absorption

des grünen Laserlichts, welches den Glasträger rückseitig passiert. Die Siliciumschicht wird unter Verwendung von organischen Monoschichten chemisch aktiviert und die Polymerbürste mittels der kontrollierten radikalischen Polymerisationstechnik ATRP (Atom-Transfer-Radikalpolymerisation) gepfropft.

Für dieses Schichtsystem wird sowohl experimentell als auch mit numerischen Rechnungen überprüft, dass die Geschwindigkeit, mit der sich das stationäre Temperaturprofil an der Polymer/Wasser-Grenzfläche einstellt, schneller ist als das Schalten der Polymerbürste. Außerdem wird für das Schichtsystem geklärt, dass für dünne Polymerbürsten im sub-100 nm Bereich ein linearer Zusammenhang zwischen der optischen Reflektivität und der Schichtdicke besteht.

Unter Verwendung dieser Methode soll mit dieser Arbeit ein umfassender Einblick in das Schaltverhalten der thermoresponsiven Polymere PNIPAAm (Poly(*N*-Isopropylacrylamid)) und PDMAEMA Poly(*N,N*-Dimethylaminoethylmethacrylat) gegeben und fundamentale physikalisch-chemische Fragestellungen zur Thermodynamik und Kinetik des Schaltprozesses beantwortet werden. PNIPAAm gilt als das meist untersuchte thermoresponsive Polymer [48,49] und wird insbesondere aufgrund seiner raumtemperaturnahen Schalttemperatur von 32 °C [50-52] in vielen der bereits erwähnten Anwendungen eingesetzt. PNIPAAm gilt außerdem als besonders proteinresistent [24,25]. PDMAEMA hingegen ist vor allem ein sehr vielseitiges Funktionspolymer, weil es Polyelektrolytverhalten, Thermoresponsivität und pH-Sensitivität vereint und wie kaum ein anderes Polymersystem eine große Vielfalt interessanter Anwendungen bietet [53].

Zuerst soll mit einer detaillierten Betrachtung der Schaltthermodynamik von PNIPAAm-Bürsten in reinem Wasser die Schalttemperatur gemessen werden sowie mit einem einfachen thermodynamischen Modell die Änderung der freien Enthalpie ΔG , Änderung der Enthalpie ΔH und Entropie ΔS sowie die Wärmekapazität C_p für den Schaltprozess systematisch bestimmt werden. Ebenfalls soll das stationäre Schaltverhalten auf mikroskopischer Skala mittels der Lasermanipulationsmethode demonstriert werden und Temperaturprofile durch Variation der Laserleistung an der Oberfläche bestimmt werden.

Anschließend wird mit der Lasermanipulationsmethode unter Ausnutzung eines stroboskopischen Effekts erstmals das zeitaufgelöste intrinsische Schaltverhalten von PNIPAAm-Bürsten in reinem Wasser demonstriert und die effektiven Geschwindigkeitskonstanten für das Quellen und Entquellen bestimmt. Mittels eines einfachen kinetischen Modells werden dann thermokinetic Parameter wie die Aktivierungsenergie E_A und Frequenzfaktoren A_M für den Schaltprozess von PNIPAAm-Bürsten bestimmt.

Nach Untersuchung der Thermodynamik und Kinetik von PNIPAAm-Bürsten in reinem Wasser erfolgt die Variation ausgewählter interner und externer Parameter. Unter Verwendung der entwickelten Modelle und Auswertungsmethoden soll gemeinsam der Einfluss auf die Thermodynamik und auf die Kinetik des Schaltprozesses diskutiert werden.

Bei internen Parametern handelt es sich um solche, die bei konstant gehaltenen Umgebungsbedingungen in reinem Wasser untersucht werden, d. h. nur die Architektur der Polymerbürste betreffen. Diese Ergebnisse sollen dazu beitragen, Fortschritte bei der Entwicklung und Skalierung neuer Anwendungen auf Basis schaltbarer Polymerbürsten zu forcieren.

In diesem Rahmen wird die Schaltstabilität über viele Schaltzyklen untersucht und der Fragestellung nachgegangen, wie reversibel und stabil eine PNIPAAm-Bürste schaltet. Anschließend werden die Schichtdicke und die Pfropfdichte als wichtige Parameter der Polymerbürste durch gezielte Kontrolle des chemischen Syntheseprozesses variiert und der Einfluss auf das Schaltverhalten aufgeklärt. Insbesondere die Pfropfdichte ist ein sehr spannender Parameter der Polymerbürste, denn bislang wird anhand der Ergebnisse für PNIPAAm-Gele nur vermutet, dass bei Polymerbürsten ein Zusammenhang zwischen Pfropfdichte und Schaltgeschwindigkeit vorliegt.

Abschließend werden unter der Verwendung geeigneter laser- und elektronenstrahl-lithografischer Verfahren auf den PNIPAAm-Bürsten Mikro- und Nanostrukturen hergestellt und der Einfluss der Strukturgröße auf das Schaltverhalten gemessen.

Mit der externen Parametervariation werden dem Wasser unterschiedliche Salze, Alkohole, Nanopartikel oder Proteine hinzugefügt und der Einfluss auf das Schaltverhalten von PNIPAAm-Bürsten untersucht. Das Verständnis über die dabei auftretenden spezifischen Wechselwirkungen zwischen den beteiligten Spezies und den Ketten der Polymerbürste ist für viele bereits diskutierte Anwendungen unverzichtbar. PNIPAAm-Bürsten, die beispielsweise als Drug-Delivery-Systeme konzipiert und in biologischen Systemen eingesetzt werden, müssen in einer komplexen salz- und proteinhaltigen Umgebung schalten. Auch für Anwendungen in Kanälen oder Ventilen in der Mikrofluidik müssen diese Effekte berücksichtigt und richtig eingeschätzt werden, wenn der Volumenstrom, beispielsweise einer physiologischen Flüssigkeit, gesteuert werden soll.

Zuerst wird der Einfluss von Salzen untersucht. Hierbei handelt es sich um ein spannendes aktuelles Forschungsfeld. Denn obwohl die fällende Wirkung von Salzen auf Polymere und Proteine seit mehr als 100 Jahren bekannt ist und erstmals von Franz Hofmeister im Jahr 1887 beobachtet wurde [54], ist der grundlegende Mechanismus des nach ihm benannten Hofmeister-Effekts bis heute nicht aufgeklärt und wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Die experimentellen Daten dieser Arbeit werden zur Aufklärung einen fundamentalen Beitrag liefern und theoretische und spektroskopische Arbeiten unterstützen. Analysiert werden dazu die Natriumhalogenide NaCl, NaBr und NaI sowie die Chloralkaliverbindungen RbCl, KCl, NaCl, LiCl und gesondert HCl. Auch Messungen unter Variation der Konzentration werden durchgeführt.

Ferner soll der Einfluss von Alkohol/Wasser-Gemischen auf Basis einwertiger linearer Alkohole (MeOH, EtOH, n-PrOH und n-BuOH) sowie verzweigter Alkohole (i-PrOH und t-BuOH) auf das Schaltverhalten untersucht und diskutiert und der damit verbun-

dene Effekt der lösungsmittelinduzierten Unlöslichkeit (eng. cononsolvency) erstmals für PNIPAAm-Bürsten aufgeschlüsselt werden.

Außerdem wird der bereits angesprochene proteinresistente Charakter von PNIPAAm betrachtet, indem Schaltexperimente in BSA-Lösungen (Bovines Serumalbumin) durchgeführt werden. Ferner soll auch der Einfluss von citratstabilisierten und ligandenfreien Goldnanopartikeldispersionen untersucht werden.

Abschließend werden erste Untersuchungen zur Schaltkinetik und Schaltthermodynamik von PDMAEMA-Bürsten vorgestellt. Zunächst wird das Schaltverhalten in reinem Wasser untersucht, um Gemeinsamkeiten und Unterschiede zu den PNIPAAm-Bürsten aufzuzeigen. Im Rahmen dieser Arbeit werden dann erste ausgewählte externe Parameter untersucht. Hierzu zählt das Schaltverhalten von PDMAEMA-Bürsten bei verändertem pH-Wert, in citratstabilisierten und ligandenfreien Goldnanopartikeldispersionen und in BSA-Lösungen.

2. Grundlagen

In diesem Kapitel sollen die zum Verständnis dieser Arbeit notwendigen Grundlagen zu thermoresponsiven Polymeren erläutert werden. Im ersten Teilkapitel 2.1 erfolgt zunächst ein allgemeiner Überblick zu thermoresponsiven Polymersystemen mit Blick auf die grundsätzliche Funktionsweise und Einsatzmöglichkeiten von Polymerbürsten.

Anschließend werden in Teilkapitel 2.2 die relevanten physikalisch-chemischen Grundlagen thermoresponsiver Polymere erläutert. Hier wird auf die chemische Struktur der experimentell verwendeten thermoresponsiven Systeme PNIPAAm (Poly(*N*-Isopropylacrylamid)) und PDMAEMA (Poly(*N,N*-Dimethylaminoethylmethacrylat)) eingegangen sowie der Stand der Forschung zur Thermodynamik und Kinetik des Schaltprozesses thermoresponsiver Polymere erörtert. Das Teilkapitel 2.3 behandelt die chemischen Grundlagen, welche für das Verständnis der experimentellen Durchführungsschritte nötig sind. Hier werden die Prozessschritte der Synthese und Mechanismen erläutert, um dünne Polymerbürstenfilme zu synthetisieren. Das letzte Teilkapitel 2.4 behandelt die Grundlagen zur photothermischen Manipulation und Strukturierung von Polymerbürstenfilmen mithilfe von Laserverfahren. Hier werden die Grundlagen zum photothermischen Effekt und die damit verbundene Ausbildung von Temperaturprofilen erläutert.

2.1. Thermoresponsive Polymersysteme

Es existiert eine Vielzahl verschiedener Stimuli sowie eine ebenso große Vielfalt an Eigenschaften, deren Änderung durch einen Stimulus induziert werden können [5,6]. Im Allgemeinen werden Stimuli auch nach ihrer Wirkweise in die Klassen physikalisch, chemisch und biochemisch unterteilt [1,4]. In Abbildung 2.1 ist eine Übersicht über die wichtigsten Stimuli gezeigt. Im Fall thermoresponsiver Polymere ist der Stimulus die Temperatur (griech. therm: warm). Somit handelt es sich um einen physikalischen Stimulus. Diese Arbeit konzentriert sich auf thermoresponsive Polymere, die in einem Lösungsmittel vorliegen. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass ihre Löslichkeit eine Funktion der

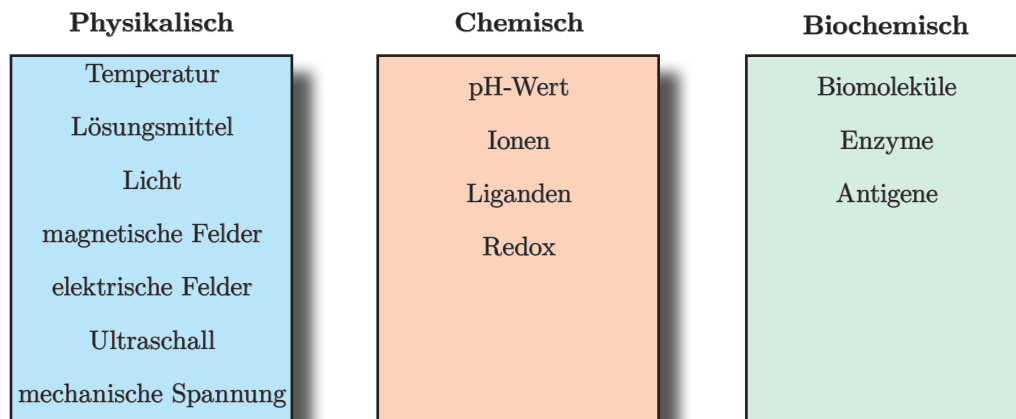


Abbildung 2.1: Übersicht über die wichtigsten Stimuli, die eine Eigenschaftsänderung eines Funktionspolymers induzieren. Unterschieden wird im Allgemeinen zwischen physikalischen, chemischen und biochemischen Stimuli (nach [4,6]).

Temperatur ist. Die Temperatur, bei der eine diskontinuierliche Änderung der Löslichkeit auftritt, wird als kritische Lösungstemperatur T_c bezeichnet [6-8].

Thermoresponsive Polymere können zwei verschiedene Löslichkeitsverhalten aufweisen. Findet eine Phasenseparation der Polymerphase mit der Lösungsmittelphase oberhalb der kritischen Lösungstemperatur T_c statt, handelt es sich bei T_c um eine untere kritische Lösungstemperatur LCST (eng. lower critical solution temperature). Der komplementäre Fall liegt vor, wenn eine Phasenseparation unterhalb von T_c auftritt. Dann zeigt das Polymer eine obere kritische Lösungstemperatur UCST (eng. upper critical solution temperature) [1,7]. Somit sind thermoresponsive Polymere im Temperaturbereich zwischen unterer und oberer kritischer Lösungstemperatur $T_{uc} < T < T_{lc}$ vollständig mit dem Lösungsmittel mischbar.

Unabhängig davon, ob das Polymer ein LCST- oder UCST-Verhalten aufweist, ist die zuvor diskutierte Löslichkeitsänderung grundsätzlich mit einer Änderung der Konformation des Polymers verknüpft [9]. In den folgenden Teilkapiteln soll diese konformative Änderung zunächst anhand einer einzelnen thermoresponsiven Polymerkette und anschließend für Polymergele und für die Polymerbürsten erläutert werden. Für jedes der drei Systeme wird ein Ausdruck für das dimensionslose Quellverhältnis S_v definiert, welches ein Maß für die Stärke des Schalteffekts ist. Anstatt des Quellverhältnisses S_v wird in dieser Arbeit jedoch der Quellgrad S verwendet, welcher sich aus der Skalierung des Quellverhältnisses ergibt. Der Quellgrad S ist damit eine relative Angabe und kann Werte im Bereich $0 < S < 1$ annehmen.

2.1.1. Einzelketten

Im Allgemeinen besitzt ein Makromolekül eine Vielzahl unterschiedlicher Konformationen, sodass es unmöglich ist, jede einzelne Konformation detailliert zu charakterisieren. Stattdessen werden zur Beschreibung der räumlichen Ausdehnung einer Polymerkette vereinfachte statistische Modelle herangezogen und charakteristische Mittelwerte definiert [55]. Das einfachste Modell, mit dem die Konformation einer einzelnen Polymerkette beschrieben werden kann, ist das Modell der freibeweglichen Kette (eng. freely jointed chain model). In diesem Modell wird das Polymer als random-walk mit einer Anzahl N starrer und identischer Segmente beschrieben, die sich untereinander wechselwirkungsfrei und ohne sterische Hinderung wie Scharniere (eng. joints: Gelenke) bewegen können [56,57]. In Abbildung 2.2 ist eine solche Kette schematisch dargestellt.

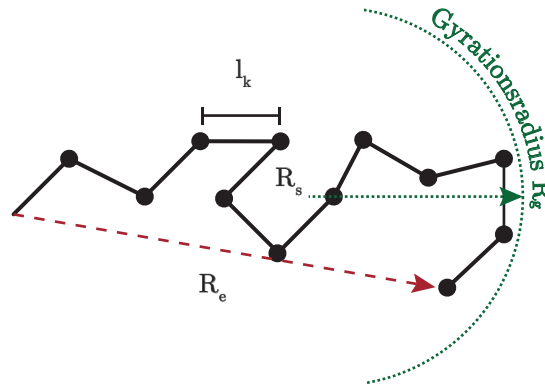


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung einer Polymerkette mit $N = 12$ Segmenten nach dem Modell der frei beweglichen Kette (nach [58]). Schwarze Verbindungspunkte: Markierung der freibeweglichen Gelenke der Kette. Gekennzeichnet sind der End-zu-End Vektor R_e , der Kettenschwerpunkt R_s sowie Gyrationsradius R_g und die Kuhnlänge l_k .

Zur räumlichen Beschreibung dieser Einzelkette werden verschiedene charakteristische Längen und Radien definiert [58]. Die Länge eines einzelnen starren Segments ist die Kuhnlänge l_k . Dabei entspricht die Länge eines Segments nicht zwingend der Länge einer Monomereinheit im Makromolekül [56]. Somit resultiert für die Gesamtlänge der Polymerkette, welche als Konturlänge L bezeichnet wird, das Produkt $N \cdot l_k$. Der Abstand zweier Kettenenden wird durch den End-zu-End Vektor R_e beschrieben.

Der quadratische Mittelwert über alle R_e wird als Flory-Radius R_f bezeichnet. Es ist dabei unerheblich, ob diese Mittelung zeitliche über alle Konformationen einer Polymerkette erfolgt oder als Mittelwert über eine große Anzahl von Molekülen zu einem bestimmten Zeitpunkt resultiert. In vielen Arbeiten zur experimentellen Untersuchung von Einzelketten wird jedoch bevorzugt der Streumassen- bzw. Gyrationsradius R_g verwendet. Das Quadrat des Gyrationsradius R_g^2 ist als der mittlere quadratische Abstand der Ketten-

segmente vom Molekülschwerpunkt R_g der Kette definiert. Des Weiteren wird für eine Polymerkette, die in einem Lösungsmittel vorliegt, der hydrodynamische Radius bzw. Stokesradius R_h angegeben. Dieser entspricht dem Radius einer perfekten Kugel, welche einen zur Polymerkette identischen Diffusionskoeffizienten D im Lösungsmittel aufweist. Die Berechnung von R_h erfolgt dabei auf Basis der Stokes-Einstein-Gleichung [59]. Unter Zuhilfenahme der zuvor definierten Größen, soll nun die Konformationsänderung einer thermoresponsiven Polymerkette anhand von Abbildung 2.3 erläutert werden.

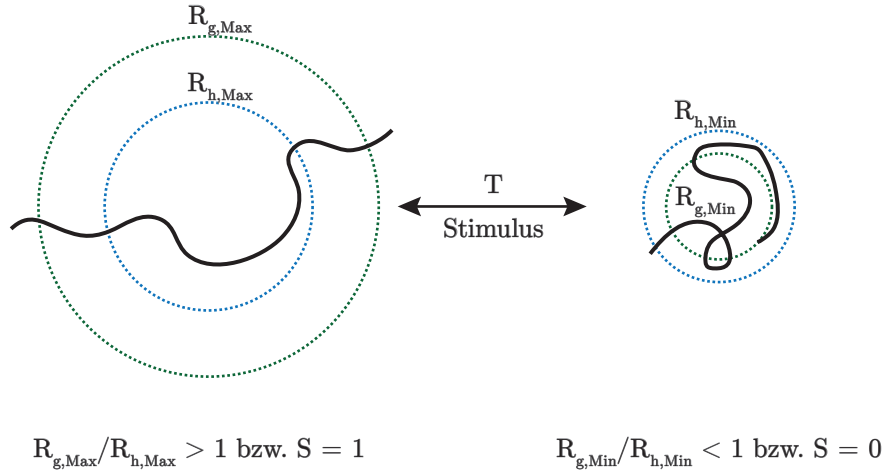


Abbildung 2.3: Konformationsänderung einer thermoresponsiven Polymerkette von einer offenkettigen Knäuelkonformation in die kompakte Globuliform. Es ändert sich das Verhältnis von gyrodynamischen Radius und hydrodynamischen Radius.

Für Einzelketten, welche experimentell anhand von dynamischer Lichtstreuung untersucht werden, wird als Maß für die Konformationsänderung das Verhältnis R_g/R_h angegeben [60–63].

Liegt in der Lösung ein gestrecktes Knäuel vor (links) ist die Polymerkette im Lösungsmittel gequollen, weil die Kettensegmente des Polymers eine Vielzahl attraktiver Wechselwirkungen mit den Lösungsmittelmolekülen aufweisen. In dieser offenkettigen Knäuelkonformation sind hydrodynamischer und Gyrationradius maximal. Diese werden in der Knäuelkonformation als $R_{h,Max}$ und $R_{g,Max}$ definiert. Sie sind jedoch nicht gleich, sondern $R_{h,Max}$ ist deutlich kleiner als $R_{g,Max}$, sodass $R_{g,Max}/R_{h,Max} > 1$ gilt. Für ein gutes Lösungsmittel wird für $R_{g,Max}/R_{h,Max}$ (abhängig vom zugrunde liegenden physikalischen Modell) ein Bereich von 1.24–1.56 [60] bis hin zu 1.5–1.8 [61,62] angegeben. Insbesondere für PNIPAAm-Ketten wurde experimentell ein Verhältnis von etwa 1.5 [63] bestimmt. Bei einem gestreckten Knäuel befinden sich anschaulich betrachtet viele Kettensegmente weit vom Schwerpunkt der Kette entfernt, sodass $R_{g,Max}$ groß ist. $R_{h,Max}$ ist hingegen deutlich kleiner als die gemittelte räumliche Ausdehnung der Kette, weil das Lösungsmittel ständig am Knäuel vorbei fließen kann und die Kette sich wie eine verhältnismäßig kleine Strömungskugel verhält.

Erfolgt eine Temperaturänderung, bei der das System die kritische Lösungstemperatur unter- bzw. überschreitet, nimmt die Löslichkeit ab. Dabei werden die elektrostatischen Wechselwirkungen der einzelnen Kettensegmente untereinander energetisch günstiger, als jene mit dem Lösungsmittel. Die Konsequenz daraus ist ein konformativer Faltungsprozess, welcher auch als Knäuel-Globuli-Übergang bezeichnet wird [64]. In der Globulikonformation (rechts) sind hydro- und gyrodynamischer Radius minimal. Diese werden in der Globulikonformation als $R_{g,Min}$ und $R_{h,Min}$ definiert. Im Vergleich nimmt R_g aber deutlich mehr ab als R_h , sodass $R_{g,Min}$ in der kompakten Globulikonformation sogar kleiner als $R_{h,Min}$ ist. Somit gilt in der Globulikonformation $R_{g,Min}/R_{h,Min} < 1$. Im Fall einer homogenen Kugel, die undurchlässig gegenüber Lösungsmittelmolekülen ist, kann das Verhältnis exakt mathematisch berechnet werden und beträgt $\sqrt{0.6} \approx 0.77$ [13]. In diesem Fall entspricht $R_{h,Min}$ genau dem Abstand vom Zentrum bis zum Rand, also dem Radius r der Kugel. Somit ergibt sich $R_{h,Min} = r$. Der Gyrationradius liegt jedoch nicht auf der Außenwand, sondern in der Kugel, weil dieser sich aus dem mittleren quadratischen Abstand aller Kettenbausteine zum Zentrum ergibt. Das Integral über alle Koordinaten der Kettenbausteine liefert bei Annahme einer homogen Massendichte $R_{g,Min} = \sqrt{0.6} \cdot r$.

Für PNIPAAm in Wasser wurde jedoch experimentell ein kleineres Verhältnis R_g/R_h von etwa 0.5 bestimmt [63]. In dieser Arbeit wird dieses kleinere Verhältnis damit erklärt, dass die Polymerkette in der Globulikonformation real keine homogene Massendichte aufweist. Es wird vermutet, dass im Zentrum der Globulikonformation die Dichte an Kettenbausteinen am Größten ist und zum Außenbereich hin abnimmt. Damit verschiebt sich $R_{g,Min}$ zusätzlich zu kleineren Werten, sodass das Verhältnis $R_{g,Min}/R_{h,Min}$ kleiner wird. Abschließend können für Einzelketten nun Quellverhältnis und Quellgrad für eine stimuli-responsive Einzelketten definiert werden. Eine mögliche Variante das Quellverhältnis anzugeben ist, das Verhältnis beider Radien aus Knäuel- und Globulikonformation wiederum in ein neues Verhältnis zu setzen. Dies ist in Gleichung (2.1) gezeigt.

$$S_v = \frac{R_{g,Max} / R_{h,Max}}{R_{g,Min} / R_{h,Min}} \quad (2.1)$$

Für die PNIPAAm-Einzelketten ergibt sich dann unter Verwendung der zuvor zitierten Einzelverhältnisse ein Quellverhältnis von $S_v = 3$, d. h. die Kette expandiert bzw. schrumpft während des Phasenübergangs um einen Faktor 3. Der Quellgrad S hingegen beschreibt den relativen Quellzustand der Kette. Liegt die Kette in der maximal gestreckten Knäuelkonformation vor, ist R_h/R_g maximal und für den Quellgrad gilt $S = 1$. In der kompakten Globulikonformation ist R_h/R_g minimal, sodass für diesen Zustand $S = 0$ folgt.

2.1.2. Gele

Der zuvor diskutierte Knäuel-Globuli-Übergang einer einzelnen Kette zeigt die Funktionsweise eines thermoresponsiven Polymers. Um jedoch ein thermoresponsives System mit interessanten funktionellen Eigenschaften zu realisieren, ist es notwendig einzelne Ketten zu komplexeren Systemen quervernetzen. Findet diese Verknüpfung von freien Einzelketten direkt in Lösung statt, können dreidimensionale thermoresponsive Gelnetzwerke aufgebaut werden. Handelt es sich bei dem Lösungsmittel um Wasser oder um eine physiologische Flüssigkeit werden diese auch als Hydrogele bezeichnet [65].

Im Wesentlichen wird bei Gelen zwischen zwei Arten der Quervernetzung unterschieden. Werden die Ketten unter Ausbildung kovalenter Bindungen vernetzt, handelt es sich um ein permanentes oder chemisches Gel. Im Gegensatz dazu liegt ein reversibles bzw. physikalisches Gel vor, wenn die Ketten des Netzwerks durch intermolekulare Wechselwirkungen, wie Van-der-Waals-Kräfte, ionische Coulomb-Kräfte oder Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten werden [66]. Die zuvor diskutierte Konformationsänderung jeder einzelnen Kette in diesem Netzwerkverbund führt zu einer Ab- oder Zunahme des gesamten Gelvolumens V . Dieser Prozess ist schematisch in Abbildung 2.4 gezeigt.

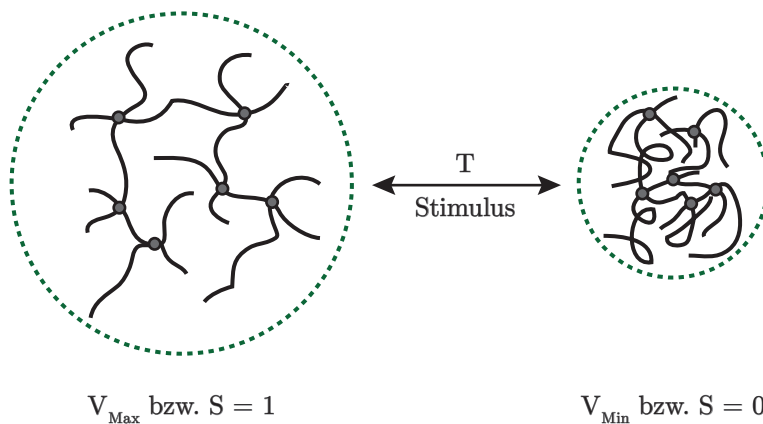


Abbildung 2.4: Konformationsänderung eines thermoresponsiven Polymergels. Grau gefüllte Verbindungspunkte: Markierung der Stellen, an welchen eine chemische oder physikalische Quervernetzung der einzelnen Polymerketten untereinander vorliegt.

Im gequollenen Zustand (links) liegt ein maximal expandiertes Gel mit einem Volumen V_{Max} vor, in welchem die Lösungsmittelmoleküle gebunden sind. Durchläuft das System die kritische Lösungstemperatur, beginnt ein kollektives Kollabieren aller Ketten im Verbund, was zu einer Abnahme des gesamten Gelvolumens führt (rechts). Es resultiert ein minimales Gelvolumen V_{Min} .

Als Maß für die Definition von Quellverhältnis S_v und Quellgrad S kann das Volumen des Polymergels V verwendet werden [67]. Das Quellverhältnis ergibt sich aus dem Verhältnis

von Maximalvolumen und Minimalvolumen und gibt somit an, um welchen Faktor das Volumen beim Schaltprozess zunimmt. Der Ausdruck für das Quellverhältnis S_v ist in Gleichung (2.2) gezeigt.

$$S_v = \frac{V_{Max}}{V_{Min}} \quad (2.2)$$

Der Quellgrad S beschreibt hingegen den relative Quellzustand des Polymergels. Befindet sich das Gel im vollständig gequollenen Zustand gilt für den Quellgrad $S = 1$. Im vollständig kollabierten Zustand hingegen ist der Quellgrad $S = 0$.

Thermoresponsive sowie auch stimuli-responsive Hydrogele im Allgemeinen finden schon seit Jahrzehnten Anwendung in der Pharmazie und Biomedizin, insbesondere im Bereich der temperaturabhängigen kontrollierten Freisetzung von chemischen Wirkstoffen [16] oder auch Bakterien und Zellen [17]. Das wesentliche Prinzip solcher Drug-Delivery-Systeme besteht darin, dass im Inneren eines gequollenen thermoresponsiven Gels ein weiteres Material eingekapselt ist. Sobald im Gel die kritische Lösungstemperatur erreicht wird, erfolgt dann die Freisetzung des Inhalts in das umgebende Lösungsmittel. Unter Verwendung geeigneter strukturgebender Methoden, beispielsweise der Fotolithografie, lassen sich eine Vielzahl thermoresponsiver Hydrogelgeometrien, wie beispielsweise Würfel, Röhren, Sterne und Helixes realisieren [68]. Diese Geometrien erlauben die Konstruktion selbstfaltender thermoresponsiver Mikrokapseln und -container [14,15].

Hydrogele werden auch als Aktuator (lat. *actuare*: ausführen, betätigen) eingesetzt, um eine funktionale mechanische Bewegung auszuführen. Ein weiteres wichtiges Anwendungsfeld hierfür ist die Mikrofluidik, die bei der Implementierung von Lab-on-a-Chip-Systemen eine große Rolle spielt. Thermoresponsive Hydrogele können hier in einer Kavität oder einem Kanal in der Funktion eines Mikroventils verankert werden und so beispielsweise kleinste Fluidströme regeln [10-12]. Eine weitere Anwendung als Aktuator ist die Konstruktion adaptiver Mikrolinsen, basierend auf einem thermoresponsiven Hydrogel. So wird gezeigt, dass die Brennweite bzw. fokale Länge einer solchen Linse als Funktion der Temperatur kontrolliert werden kann [13].

In der vorliegenden Arbeit, welche sich primär mit der Thermodynamik und Kinetik von Polymerbürsten beschäftigt, sollen auch Arbeiten und Ergebnisse zu thermoresponsiven Hydrogelen für die physikalisch-chemischen Grundlagen sowie für die Diskussion herangezogen werden, insbesondere für den Fall, dass entsprechende Ergebnisse für Polymerbürsten nicht untersucht worden sind.

2.1.3. Bürsten

Im folgenden Kapitel werden nun mit besonderem Fokus allgemeine Aspekte zu thermoresponsiven Polymerbürsten erörtert. Zunächst erfolgt eine Definition sowie eine qualitative Einordnung und Modellbeschreibung des Bürstenregimes. Anschließend wird die allgemeine Funktionsweise einer thermoresponsiven Polymerbürstenschicht erläutert sowie ein Überblick über die wichtigsten Anwendungen gegeben.

2.1.3.1. Einordnung und Definition des Bürstenregimes

Die Besonderheit eines Polymerbürstensystems besteht darin, dass thermoresponsive Polymerketten mit einem Kettenende einzeln an einer Oberfläche fest verankert bzw. gepfropft und so dicht gepackt sind, dass sie von der Oberfläche weggerichtet sind [69]. Oberflächen, die mit stimuli responsiven Polymerbürsten funktionalisiert sind, werden oft auch als smarte oder intelligente Oberflächen bezeichnet [70]. Das Bürstenregime repräsentiert dabei nur eines von drei möglichen Pfropfregimen. Neben dem Bürsten-Regime können auch Pfannkuchen- und Pilzregime realisiert werden (siehe Abbildung 2.6) [71].

Der wichtigste Parameter, welcher die Art des vorliegende Pfropfregimes bestimmt, ist die Pfropfdichte bzw. Kettenpackungsdichte σ und wird in Ketten pro Fläche angegeben. In der Literatur werden verschiedene Wege zur mathematischen Beschreibung der Pfropfdichte diskutiert. Die erste Möglichkeit erfolgt über den mittleren Abstand d_{kk} zwischen den Ankerpunkten zweier benachbarter Ketten [72]. In Abbildung 2.5 ist hierzu zum vereinfachten Verständnis ein quadratisches Schachbrett angenommen, auf welchem die Polymerketten homogen verteilt sind und jeweils einen Platz besetzen. Der Ankerpunkt-abstand zwischen zwei Ketten wird als d_{kk} definiert und ist in diesem einfachen Modell für alle Ketten gleich.

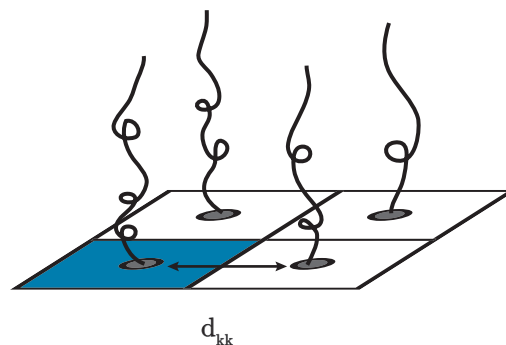


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung einer schachbrettartigen Oberfläche, auf der Polymerketten gepfropft sind. Aus dem Quadrat des Abstandes d_{kk} zweier Ankerpunkte (grau gefüllte Kreise) resultiert die blaue Fläche A_{kk} , die der Kette auf der Oberfläche zur Verfügung steht (nach [73]).

In diesem Fall entspricht das Quadrat des Ankerpunktabstandes zweier Ketten d_{kk}^2 der quadratischen Fläche A_{kk} , die einer einzelnen gepfropften Kette auf dem Substrat zur Verfügung steht. Aus dem Kehrwert dieser Fläche resultiert schließlich die Pfropfdichte σ als Kettenanzahl pro Fläche in Gleichung (2.3):

$$\sigma = \frac{1}{A_{kk}} = \frac{1}{d_{kk}^2} \quad (2.3)$$

Alternativ kann die Pfropfdichte auch über die Volumeneigenschaften des Polymerfilms definiert werden [73,74]. Diese Definition ist in Gleichung (2.4) gezeigt. Hier setzt sich die Pfropfdichte aus der Schichtdicke d , der Polymerdichte im Volumen ρ , der Avogadro-Konstanten N_A und der molaren Masse des Polymers M_n zusammen.

$$\sigma = \frac{d \cdot \rho \cdot N_A}{M_n} \quad (2.4)$$

Anstatt der Pfropfdichte σ wird in der Literatur für eine quantitative Beurteilung des vorliegenden Pfropfregimes auch die reduzierte Anbindungsichte (eng. reduced tethered density) Σ angegeben [73]. Diese ist proportional zur Pfropfdichte und darüber hinaus eine Funktion des Gyrationradius R_g (2.5).

$$\Sigma = \sigma \cdot \pi \cdot R_g^2 \quad (2.5)$$

Physikalisch entspricht Σ der Anzahl der Ketten, die eine Fläche besetzen, welche eine isolierte Kette unter den gleichen experimentellen Bedingungen füllen würde. Diese Größe ist ein hervorragendes Kriterium, um zu beurteilen, welches Pfropfregime vorliegt. Im Folgenden sollen die drei Pfropfregime anhand von Abbildung 2.6 erläutert werden.

Ein Pilz- oder Pfannkuchenregime liegt im Allgemeinen dann vor, wenn die Pfropfdichte so klein ist, dass der Abstand zweier Ankerpunkte d_{kk} größer als der Flory-Radius ist. In diesem Fall sind die Polymerketten mit großem Abstand gepfropft, sodass keine Wechselwirkung zwischen zwei Polymerketten vorliegt [72,75]. Die reduzierte Anbindungsichte besitzt dann Werte im Bereich $\Sigma < 1$ [73], da die Fläche, welche der gepfropften Kette zur Verfügung steht, größer ist, als jene Fläche, die eine freie isolierte Kette benötigen würde. Charakteristisch für diese Systeme ist, dass die Schichtdicke eines Pilz- oder Pfannkuchenregimes unabhängig von der Pfropfdichte ist.

Der Unterschied zwischen beiden Regimen resultiert aus der Art der Wechselwirkungen, denen die Ketten mit der Oberfläche unterliegen [71]. Liegt eine attraktive Wechselwirkung mit der Oberfläche vor, bildet sich ein Pfannkuchenregime (Abbildung 2.6 links, oben). Die Polymerkette ist in diesem Fall auf dem Substrat lokalisiert. Für die

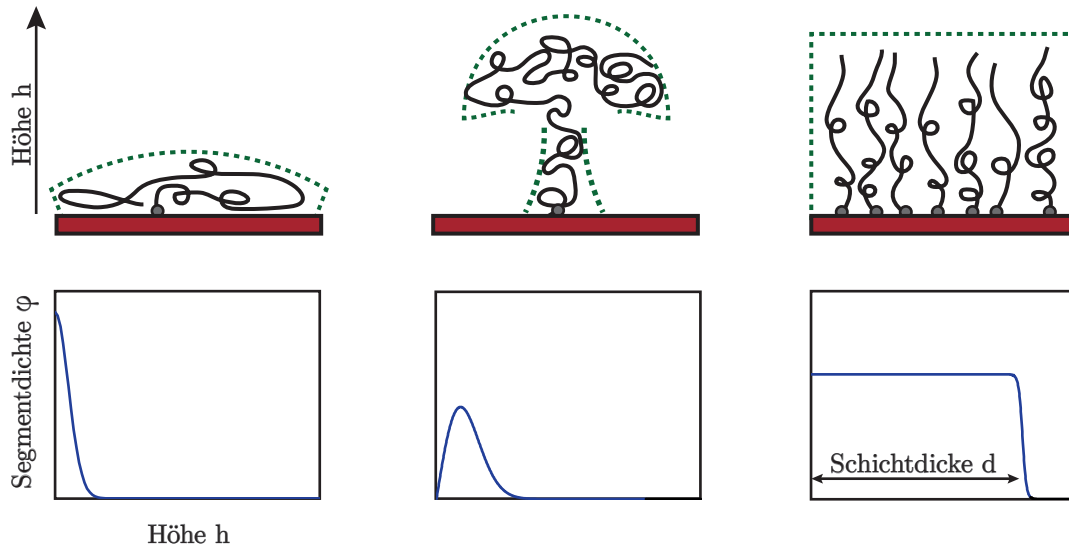


Abbildung 2.6: Übersicht der verschiedenen Pfropfsysteme (nach [71]). Von links beginnend: Pfannkuchen-, Pilz- und Bürstenregime. Unten: Die zugehörige Segmentkettendichte ϕ als Funktion der Höhe h innerhalb der Schichtdicke d für das jeweilige Pfropfsystem.

Beschreibung der Geometrie wird auch die Segmentkettendichte als Funktion der Höhe innerhalb der Schicht verwendet, welche beschreibt wie Polymerkettensegmente in dem System verteilt sind. Somit ergibt sich für kleine Abstände zur Oberfläche eine maximale Segmentkettendichte, die steil mit zunehmender Höhe h abfällt (Abbildung 2.6 links, unten). Wenn es sich um eine repulsive Wechselwirkung handelt, bildet sich das Pilzregime (Abbildung 2.6 mitte, oben). Das Pilzregime weist für kleine und große Höhen eine minimale Segmentkettendichte auf, zeigt jedoch im Bereich des Pilzkopfes ein Maximum (Abbildung 2.6 mitte, unten).

Im Gegensatz zu den zuvor diskutierten Systemen liegt ein Bürstenregime vor, wenn die Pfropfdichte so hoch ist, dass der Abstand zweier Ankerpunkte d_{kk} kleiner ist als der Flory-Radius R_f einer einzelnen freien Kette [76]. In diesem Fall liegen die einzelnen Ketten so nah beieinander, dass diese gezwungen sind, sich senkrecht von der Oberfläche weg zu strecken [72] (siehe Abbildung 2.6 rechts, oben). Für ein echtes Bürstenregime wird im Allgemeinen eine Anbindungsichte von $\Sigma > 5$ angegeben. Der Bereich zwischen $1 < \Sigma < 5$ wird dagegen als Pilz-Bürsten-Übergangsbereich bezeichnet [73].

Die resultierende Schichtdicke d der Polymerbürste ist eine Funktion verschiedener Einflussparameter, wie der Pfropfdichte σ und dem Polymerisationsgrad N . Die Entwicklung eines geeigneten Modells für die Beschreibung dieser Abhängigkeiten für elektrisch neutrale Polymerbürsten erfolgte bereits Ende der 70er Jahre von Alexander und de Gennes [77,78]. Ihr Modell beruht auf einer Reihe vereinfachter Annahmen und ist analytisch lösbar. So besitzen alle Ketten den gleichen Polymerisationsgrad N und liegen gestreckt in einem guten Lösungsmittel vor [79]. Aufgrund der homogenen Packung ist

nach dem Modell eine stufenförmige Segmentdichte φ als Funktion der Höhe charakteristisch für das Bürstenregime (siehe Abbildung 2.6 rechts, unten). Im Gegensatz dazu berücksichtigen komplexere numerische Modelle, wie das Semenov-Witten-Milner-Modell, dass das freie Ende einer Kette auch in der Bürstenschicht lokalisiert sein kann. Aus solchen Modellen ergeben sich dann parabolische Segmentdichteprofile für das Bürstensystem [80]. An dieser Stelle sollen die wichtigsten Ergebnisse des Alexander-de Gennes-Modells erläutert werden. Eine detaillierte Beschreibung dieses Modells findet sich in [79]. Nach dem Alexander-de Gennes-Modell befinden sich die Polymerketten in einem Gleichgewichtszustand, welcher durch ein Minimum der freien Energie F_{Kette} charakterisiert ist. Das Ziel ist es, einen Ausdruck für die freie Energie zu formulieren. Dazu werden alle gepfropften Ketten in eine feste Anzahl gleich großer, starrer Kugeln (Blobs) unterteilt. Die einzelnen Blobs steuern jeweils einen Energiebeitrag in der Größenordnung der thermischen Energie $k_B T$ zur gesamten freien Energie bei. Die analytische Lösung der freien Energie F'_{Kette} einer Kette im Alexander-de Gennes-Modell im Rahmen der Blob-Näherung ist durch Gleichung (2.6) gegeben.

$$F'_{\text{Kette}} = \frac{F_{\text{Kette}}}{k_B T} \approx \left(\frac{\sigma \cdot d}{a^3} \right) \cdot \varphi^{\frac{9}{4}} + \left(\frac{d^2}{N \cdot a^2} \right) \cdot \varphi^{\frac{1}{4}} \quad (2.6)$$

Die freie Energie hängt in diesem Modell somit von der Schichtdicke d , der Pfropfdichte σ sowie der Kettensegmentdichte φ , der Länge einer Monomereinheit a und vom Polymerisationsgrad N ab. Für ein Polymerbürstensystem sind a , σ und N konstant. Das Besondere an diesem Modell ist, dass auch die Segmentdichte φ innerhalb der Polymerbürste konstant betrachtet wird, da eine Stufenfunktion zur Beschreibung von φ verwendet wird. Somit ist F'_{Kette} nur eine Funktion der Schichtdicke d . Um die energetisch günstigste Schichtdicke d der Polymerbürste zu bestimmen, wird die freie Energie gesucht, die als Funktion der Schichtdicke d ein Minimum aufweist. Dazu wird die Nullstelle der ersten Ableitung von F'_{Kette} nach der Schichtdicke d berechnet. Die Lösung als Funktion der Pfropfdichte σ und des Polymerisationsgrads N ist in Gleichung (2.7) gezeigt. In die Proportionalitätskonstante gehen die Segmentdichte sowie die Monomergröße ein.

$$d \propto N \cdot \sigma^{1/3} \quad (2.7)$$

Somit skaliert für ein Bürstenregime nach dem Alexander-de Gennes-Modell die Dicke d der Bürstenschicht mit der dritten Wurzel der Pfropfdichte und nimmt linear mit steigendem Polymerisationsgrad N zu. Bei Halbierung der Pfropfdichte würde die Dicke der Polymerschicht somit um den Faktor $0.5^{1/3}$, also um etwa 21 % abnehmen. Experimentell hat sich gezeigt, dass der Exponent $1/3$ sehr gut Polymerbürsten bis zu einer Pfropfdichte von $\sigma = 0.5 \text{ /nm}^2$ beschreibt. Für sehr dicht gepfropfte Bürsten mit Pfropfdichten im Bereich $0.5 - 0.8 \text{ /nm}^2$ ergibt sich für den Exponenten $3/5$ [81].

2.1.3.2. Schaltverhalten einer Bürste

Nach dieser Definition und Einordnung von Polymerbürsten soll nun das Schaltverhalten einer thermoresponsiven Bürstenschicht schematisch anhand von Abbildung 2.7 erläutert werden. Die zuvor diskutierte Konformationsänderung jeder einzelnen Ketten in der Polymerbürste führt im Allgemeinen zu einer Ab- oder Zunahme der gesamten Schichtdicke d .

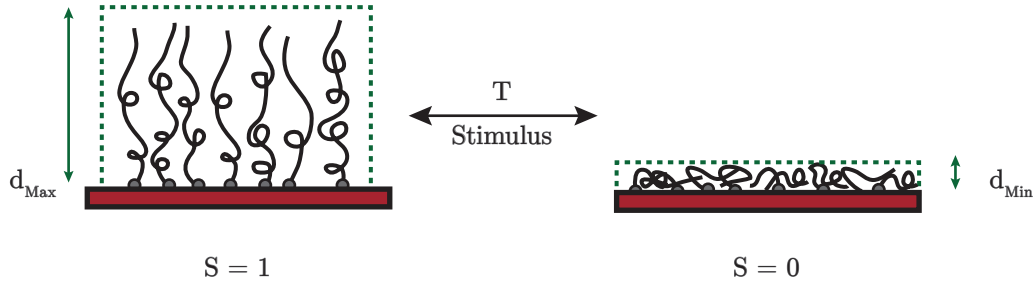


Abbildung 2.7: Konformationsänderung eines thermoresponsiven Polymerbürstenfilms. Grau gefüllte Verbindungspunkte: Markierung der Ankerpunkte, an denen die einzelnen Polymerketten mit der Oberfläche verbunden sind.

Im gequollenen Zustand (links) sind die einzelnen gepfropften Ketten im Lösungsmittel gelöst, was dazu führt, dass die Bürsten aufgerichtet sind. In diesem Fall ist die Schichtdicke d der Bürste maximal. Diese wird als d_{Max} definiert. Erreicht das System die kritische Lösungstemperatur T_c , werden die einzelnen Ketten unlöslich, sodass ein Entquellen der Ketten stattfindet. Da die Ketten jedoch fest an der Oberfläche verankert sind, korreliert dieser Prozess mit einem Kollabieren der gesamten Bürstenschicht [82]. Somit erfolgt eine Änderung der Bürstenschichtdicke d als Funktion der Temperatur. Im kollabierten Zustand (rechts) liegen die einzelnen Ketten gefaltet an der Oberfläche vor. Die resultierende minimale Schichtdicke wird als d_{Min} bezeichnet.

Als Maß für die Definition von Quellverhältnis S_v und Quellgrad S für Polymerbürsten wird somit die Schichtdicke d verwendet. Das Quellverhältnis ist in Gleichung (2.8) gezeigt und ergibt sich aus dem Verhältnis der maximalen und minimalen Schichtdicke. Es gibt somit an, um welchen Faktor die Schichtdicke beim Schaltprozess zunimmt.

$$S_v = \frac{d_{\text{Max}}}{d_{\text{Min}}} \quad (2.8)$$

Der Quellgrad S beschreibt hingegen den relativen Quellzustand der Polymerbürste. Ist diese vollständig gequollen, gilt für den Quellgrad $S = 1$. Im vollständig kollabierten Zustand ist der Quellgrad $S = 0$. Im Allgemeinen handelt es sich bei diesem Vorgang um einen Phasenübergang von einem thermodynamisch stabilen Zustand in einen zweiten

ebenfalls stabilen Zustand [83]. Die Änderung der freien Enthalpie ΔG wird hierbei als Kriterium verwendet, um zu beurteilen, ob dieser Phasenübergang spontan ablaufen kann, wobei ein spontaner Prozess genau dann gegeben ist, wenn $\Delta G < 0$ vorliegt [76]. Die Voraussetzungen für eine negative Änderung der freien Enthalpie werden im Detail in Kapitel 2.2.1 diskutiert.

Mit der Änderung der Bürstenschichtdicke ändern sich außerdem auch interessante physikalische Eigenschaften, beispielsweise optische Eigenschaften wie der optische wellenlängenabhängige Reflexionsgrad an der Polymer/Substrat-Grenzschicht. Dieser Aspekt wird in Kapitel 2.4.3 im Detail diskutiert, da es sich hierbei um die zentrale physikalische Größe handelt, welche in dieser Arbeit gemessen wird.

2.1.3.3. Anwendungsfelder

Wie bereits erwähnt existiert für thermoresponsive bzw. im allgemeinen stimuliresponsive Polymerbürsten eine große Vielfalt innovativer Anwendungsmöglichkeiten im Nanometermaßstab beispielsweise für die Konstruktion maßgeschneiderter miniaturisierter Bauelemente mit verschiedensten Oberflächengeometrien.

Im einfachsten Fall können Polymerbürsten auf einer planen Oberfläche gepfropft werden. Eine typische Anwendung hierfür ist die Herstellung selbstreinigender Oberflächen [20]. Durch die Änderung der Bürstenschichtdicke ändert sich die Benetzbarkeit der Oberfläche, wenn beispielsweise im kollabierten Zustand hydrophobe Gruppen freigelegt werden, die im gequollenen Zustand in der Bürstenschicht eingeschlossen sind. So entsteht eine Oberfläche, deren Benetzungsverhalten zwischen super-hydrophob und super-hydrophil als Funktion der Temperatur gesteuert werden kann [20-23].

Selbstreinigende Oberflächen können beispielsweise für eine reversible Protein- und Zellabsorption eingesetzt werden. Die Verwendung thermoresponsiver Polymere ermöglicht ein schaltbares reversibles Immobilisieren und Ablösen von Proteinen [24,25] oder von Zellen und Mikroorganismen [26,27]. Unter Verwendung von lithografischen Verfahren besteht des Weiteren die Möglichkeit die Oberfläche hierzu in verschiedene Areale zu unterteilen und so ein schaltbares Bioarray herzustellen [72]. Anstatt einer Adsorption auf der Oberfläche besteht bei Polymerbürsten die Möglichkeit, kleine Moleküle oder Wirkstoffe in die Schicht einzulagern oder reversibel wieder freizusetzen. Auf diese Weise lassen sich analog zu den Gelen auch Drug-Delivery-Systeme konzipieren. Der Unterschied besteht dann darin, dass es sich bei den Polymerbürsten um sehr kleine Behälter im Nanometermaßstab handelt [72].

Wie auch bei den Gelen können stimuliresponsive Polymerbürsten in der Mikrofluidik eingesetzt werden. Der Unterschied ist jedoch, dass die Kanäle nicht mit einem Gel gefüllt werden, sondern die Wände eines Mikrokanals mit einem stimuliresponsiven Bürstentfilm funktionalisiert werden. Dadurch kann die Benetzbarkeit bzw. die Oberflächenspannung an den Kanalwänden kontrolliert werden, sodass ein Fluid diesen Kanal je nach

Stimulus leicht durchströmen kann oder aber an der funktionalisierten Stelle der Kanalwand zurückgehalten wird [32].

Auch flexible planare Oberflächen bieten attraktive Möglichkeiten, beispielsweise für die Entwicklung von Sensoren und Aktuatoren basierend auf Cantilevern [28-30]. Hierbei handelt es sich um ein Schichtsystem bestehend aus einem biegsamen Trägerbalken, welcher mit einem stimuliresponsiven Polymerbürstenfilm beschichtet ist. Solche Systeme können als sehr empfindliche Nanosensoren genutzt werden, da eine kleine Stimulusänderung bereits eine empfindliche Verbiegung des Cantilevers analog wie bei einem Bimetall verursacht. Die Detektion der Auslenkung erfolgt in einem Rasterkraftmikroskop, indem die Reflektionsänderung eines Laserstrahls an der Oberseite des Cantilevers gemessen wird. Auf der anderen Seite können diese Systeme auch als Aktuator verwendet werden, um eine mechanische Bewegung auszuführen, wenn ein Stimulus angelegt wird. Nanosensoren auf Basis fester planarer Oberflächen, welche mit einem stimuliresponsiven Polymer funktionalisiert sind, können beispielsweise mit Goldnanopartikeln belegt werden. Auf diesem Weg kann die Plasmonenresonanz der Goldnanopartikel an der Oberfläche genutzt werden, um die Aktuatoraktivität zu messen [30,31].

Die bisher diskutierten Anwendungen wurden primär für planare Oberflächen konzipiert. Es existiert jedoch eine große Anzahl, insbesondere gekrümmter Geometrien, die zur Pfropfung verwendet werden können. Viele Arbeiten konzentrieren sich beispielsweise darauf, thermoresponsive bzw. stimuliresponsive Bürstenschichten auf Nanopartikeln zu pfropfen, um so Kern-Schale-Partikel mit interessanten Eigenschaften zu synthetisieren [33,34]. Hierbei wird eine breite Palette von anorganischen und organischen Nanopartikeln genutzt, beispielsweise auf Basis von Silber [35], Silica [36] oder Latex [37]. Diese Partikel, deren Schale mit responsiven Polymerbürstenschichten funktionalisiert sind, zeigen ein reversibles Aggregierungsverhalten und können verwendet werden, um schaltbare Superstrukturen aufzubauen oder um das optische Streuverhalten der Lösung als Funktion der Temperatur zu kontrollieren [33]. Einsatzmöglichkeiten für thermoresponsive Polymere auf Silicananopartikeln ergeben sich auch in der Flüssigkeitschromatografie. Diese Systeme werden in der stationären Phase eingesetzt, um eine temperaturschaltbare Phasenseparation durch den Wechsel der Benetzbarkeitseigenschaften zu realisieren [85]. Kern-Schale Partikel können auch als Nanocontainer genutzt werden, um kleine Moleküle einzulagern und freizusetzen [34].

Eine weitere wichtige Anwendung auf gekrümmten Oberflächen bildet das Pfropfen responsiver Polymerbürsten in zylindrischen Kavitäten. Hierzu zählen vor allem Poren, beispielsweise in PET-Kernspurmembranen [38,39]. Hierdurch können schaltbare Membranen mit steuerbarem Fluss- und Filtrationsverhalten realisiert werden, da der effektive Porendurchmesser vom Quellzustand der gepfropften responsiven Polymerbürstenschicht abhängt. So werden bereits erste Anwendungen für eine thermoresponsive Ultrafiltration demonstriert, bei der Nanopartikel größenselektiv als Funktion der Temperatur zurückgehalten oder durchgelassen werden [40].

2.2. Physikalisch-chemische Grundlagen

Dieses Kapitel erörtert die physikalisch-chemischen Grundlagen zu thermoresponsiven Polymeren. Zunächst werden thermodynamische Aspekte wie das Auftreten der kritischen Lösungstemperatur diskutiert. Anschließend wird der bisherige Stand der Forschung zur Kinetik von thermoresponsiven Gelen sowie über den aktuellen Kenntnisstand zu thermoresponsiven Bürsten referiert.

Der zweite Teil dieses Kapitels beschäftigt sich mit der chemischen Struktur der experimentell verwendeten thermoresponsiven Systeme PNIPAAm und PDMAEMA. Darüber hinaus werden Wechselwirkungen dieser Systeme mit Salzen, Alkoholen, Nanopartikeln und Proteinen grundlegend erläutert.

2.2.1. Thermodynamische Grundlagen

Wie bereits in Kapitel 2.1 gezeigt, ändert sich das Löslichkeitsverhalten von thermoresponsiven Polymeren als Funktion der Temperatur. Somit sind Polymer und Lösungsmittel in Abhängigkeit von der Temperatur vollständig miteinander mischbar oder liegen phasensepariert nebeneinander vor. Im speziellen Fall der thermoresponsiven Polymerbürsten korreliert dieses Löslichkeitsverhalten mit dem Quellen oder Kollabieren der Polymerbürstenschicht.

Aus Sicht der Thermodynamik handelt es sich hierbei um ein reversibles Phasengleichgewicht. Die Grundlage zur Beschreibung bildet die Änderung der freien Gibbschen Enthalpie ΔG . Diese ist ein Maß dafür, ob ein Prozess, der aus einem Gleichgewicht zweier Teilprozesse zusammengesetzt ist (wie beispielsweise Phasenseparation und Phasenmischung) bei gegebener Temperatur thermodynamisch spontan abläuft. Zur quantitativen Berechnung sowie für eine qualitative Abschätzung von ΔG findet die legendretransformierte Gibbs-Helmholtz-Gleichung Verwendung, welche aus zwei Termen besteht [86]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.9)$$

Der enthalpische Term ΔH beschreibt die Änderung der energetischen Situation während des Mischens oder Entmischens. Die Änderung der Konfigurationsmöglichkeiten, die dem System zur Verfügung stehen, werden durch den entropischen Term $T\Delta S$ berücksichtigt. Ist die Änderung der freien Enthalpie negativ ($\Delta G < 0$) findet ein Prozess statt, während eine positive freie Enthalpie ($\Delta G > 0$) einen Prozess verbietet [76].

Tabelle 2.1: Oben: Qualitative Übersicht verschiedener Wechselwirkungen WW, die einen Beitrag zur Enthalpieänderung ΔH liefern. Unten: Effekte, die einen Beitrag zur Entropie ΔS liefern. + und - entsprechen dem Vorzeichen des Beitrags. Die Anzahl der Vorzeichen wichtiget die relative Stärke der Wechselwirkungsart (nach [87]).

Beiträge ΔH

		Brechen	Bilden
nicht-ionisch	Wasser-Wasser Wasserstoffbrücken	++	--
	Polymer-Wasser Wasserstoffbrücken	++	--
	Polymer-Polymer Wasserstoffbrücken	++	--
	Polymer-Polymer Van-der-Waals WW	+	-
ionisch	Solvatation ionischer Spezies	+++	----
	Coulomb WW zwischen gleichnamigen Ladungen	----	++++
	Coulomb WW zwischen gegensätzlichen Ladungen	++++	----

Beiträge ΔS

Kombinatorische Mischungsentropie	+
Hydrophober Effekt	----
Bildung geordneter Hüllen um ionische Gruppen	----

Zur Beurteilung, wie sich in einem gegebenen thermoresponsiven Polymersystem bei einem Phasenübergang Enthalpie und Entropie ändern, ist ein detailliertes Verständnis auf molekularer Ebene nötig. Eine Vielzahl von Wechselwirkungen zwischen Polymer-Polymer und Lösungsmittel-Lösungsmittel sowie Polymer-Lösungsmittel sind auf Basis polarer, unpolarer oder ionischer Gruppen möglich [87]. Trotzdem besteht oftmals die Möglichkeit, eine grobe qualitative Abschätzung beider Terme auf Basis eines gegebenen Polymersystems vorzunehmen, da sich die Effekte teilweise um Größenordnungen voneinander unterscheiden. In Tabelle 2.1 ist eine kurze Übersicht über die wichtigsten Wechselwirkungen und Effekte gezeigt, die einen Beitrag zur positiven oder negativen Änderung von Enthalpie und Entropie ausüben können. Beiträge zur Änderung der Enthalpie liefern intermolekulare und intramolekulare Wechselwirkungen. Die Größe des Beitrags richtet sich dabei nach der Stärke der Wechselwirkung und nach der Anzahl der Bindungen. Für die folgende vereinfachte Betrachtung soll in erster Näherung angenommen werden, dass die Summe der Bindungen in allen Fällen gleich ist.

Das Bilden oder Brechen von Bindungen zweier ionischer Gruppen zählt mit einer Energie von etwa 250 kJ/mol zu den stärksten Wechselwirkungen. Absteigend in dieser Reihe folgt die Wasserstoffbrückenbindung mit etwa 15–30 kJ/mol [90]. Am schwächsten sind intermolekulare und intramolekulare Wechselwirkungen auf Basis von Van-der-Waals-Kräften mit einer Energie von etwa 4 kJ/mol [90]. Für ein gegebenes Polymersystem müssen über

diese grobe Einteilung hinaus im Detail auch die spezifischen Donor-Akzeptor Spezies analysiert werden. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei Hydroxylgruppen sind beispielsweise stärker als jene zwischen zwei Amidgruppen.

Auf der anderen Seite werden Änderungen der Entropie durch Ordnungseffekte bestimmt. Zunächst ist hier die kombinatorische Mischungsentropie zu nennen. Diese ist immer positiv, da durch das Mischen zweier Komponenten aus Sicht der statistischen Thermodynamik dem System stets mehr Konfigurationsmöglichkeiten zur Verfügung stehen werden. Die kombinatorische Mischungsentropie ist somit ein Beitrag, der beim Mischen zweier Komponenten immer einen positiven Beitrag zur Gesamtentropie leistet. Jedoch ist dieser Beitrag eher klein, da durch das Lösen von Makromolekülen mit großer Segmentanzahl vergleichsweise wenig neue Konfigurationsmöglichkeiten entstehen [88,89]. Der hydrophobe Effekt hingegen liefert einen sehr großen negativen Beitrag zur Gesamtentropie [91]. Dieser tritt beispielsweise dann auf, wenn das Polymer neben polaren Gruppen auch unpolare Gruppen aufweist, aber in einem polaren Lösungsmittel gelöst ist. Dann findet eine Aggregation der unpolaren Gruppen statt, da diese nicht durch das Lösungsmittel solvatisiert werden können. In diesem Fall entsteht eine zusätzliche Triebkraft das Lösungsmittel zu Verdrängen und eine Entmischung zu forcieren [91,92].

Für jedes Polymersystem ergeben sich somit spezifische Enthalpie- und Entropiebeiträge, die als Funktion der Temperatur den jeweils anderen dominieren können. Daraus folgen verschiedene Löslichkeitsszenarien für thermoresponsive Polymere. Diese sind in Abbildung 2.8 schematisch am Beispiel von Polymerbürsten dargestellt.

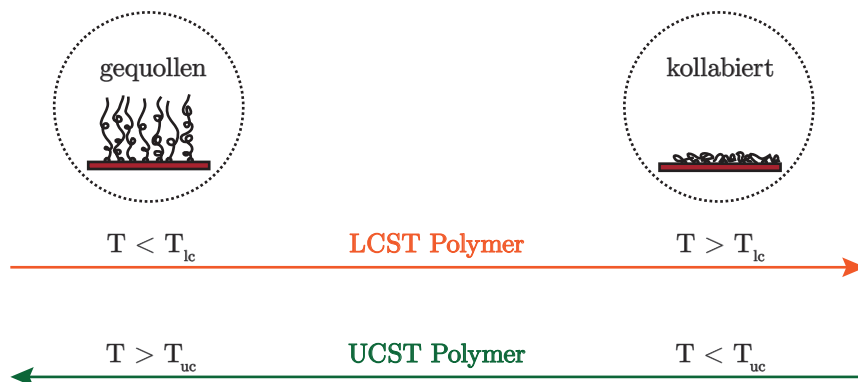


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des Schaltverhaltens einer Polymerbürstenschicht mit LCST-Verhalten (orange) oder UCST-Verhalten (grün). Die Pfeilrichtung kennzeichnet jeweils die Richtung der Temperaturerhöhung.

Findet eine Phasenseparation der Polymerphase mit der Lösungsmittelphase oberhalb der kritischen Lösungstemperatur statt, liegt ein LCST-Verhalten vor (Abbildung 2.8 oben). Somit induziert eine Temperaturerhöhung des Systems ein Entmischen bzw. Kollabieren der Schicht. Polymersysteme mit einem LCST-Verhalten sind entropisch getriebene

Systeme, d. h. durch einen Entropiegewinn $+\Delta S$ gekennzeichnet [23,83]. Der kollabierte entmischte Zustand ist entropisch günstiger als der gequollene gemischte Zustand, da LCST-Polymere einen starken hydrophoben Effekt zeigen [65]. Somit führt in der Gibbs-Helmholtz-Gleichung der Term $-T\Delta S$ dazu, dass ΔG negativ wird und somit das Kollabieren oberhalb der LCST spontan ermöglicht wird.

Der komplementäre Fall liegt vor, wenn eine Temperaturerhöhung des Systems das Mischen beider Komponenten bzw. ein Quellen der Schicht bewirkt. In diesem Fall handelt es sich um ein UCST-Polymer mit einer oberen kritischen Lösungstemperatur [93,94]. Polymersysteme mit einem UCST-Verhalten zeichnen sich durch starke Polymer-Polymer-Wechselwirkungen und Lösungsmittel-Lösungsmittel-Wechselwirkungen aus. Je nach Art der Wechselwirkung wird auch von HB-UCST-Polymeren (Wechselwirkung auf Basis von Wasserstoffbrückenbindungen) und C-UCST-Polymeren (Wechselwirkung auf Basis von Coulomb-Kräften) gesprochen. Im Gegensatz zu LCST-Polymeren ist der hydrophobe Effekt vernachlässigbar [94].

Die theoretische Grundlage des thermodynamischen Verständnisses thermoresponsiver Polymere bildet die Flory-Huggins Theorie, die bereits in den 40er Jahren von P. Flory [95] und M. Huggins [96] unabhängig voneinander entwickelt wurde. Diese Theorie erklärt grundlegende Eigenschaften von Polymermischungen und -lösungen und ermöglicht ein Verständnis entsprechender Phasendiagramme. Sie kann auch verwendet werden, um das temperaturabhängige Mischungsverhalten von thermoresponsiven Polymeren zu beschreiben. Auch das Auftreten eines LCST- oder UCST-Verhaltens sind mathematische Lösungen dieses Modells. Die wichtigsten Aspekte dieser Theorie werden im Folgenden auf Basis der Quellen [55,75,97] aufgeführt.

Methodisch wird der enthalpische und entropische Term in der Gibbs-Helmholtz-Gleichung, auf Basis der zuvor diskutierten Effekte und Wechselwirkungen weiter entwickelt. Als Grundlage dient hierzu in diesem Modell ein dreidimensionales Gitter aus einer festen Anzahl gleich großer Zellen. Die einzelnen Zellen können entweder durch ein Lösungsmittelmolekül oder durch ein Polymersegment der Kette besetzt werden. In diesem Modell wird der entropische Term in einfachster Näherung durch die kombinatorische Mischungsentropie ersetzt. Diese ergibt sich unter Anwendung der Boltzmanndefinition der Mischungsentropie auf das Gittermodell in Gleichung (2.10):

$$\Delta S = -R(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2) \quad (2.10)$$

Die kombinatorische Mischungsentropie ist eine Funktion der Stoffmengen n_1 (Polymer), n_2 (Lösungsmittel) sowie der Volumenbrüche φ_1 und φ_2 . Diese Gleichung ist dann korrekt, wenn folgende Annahmen zutreffen: Alle Plätze des Gitters sind statistisch gleich wahrscheinlich und werden vollständig durch Moleküle beider Spezies besetzt. Es verbleiben also keine freien Plätze im Gitter. Dadurch gilt für die Volumenbrüche ferner $\varphi_2 = 1 - \varphi_1$.

Durch Einsetzen von Gleichung (2.10) in (2.9) ergibt sich folgende Variante der Gibbs-Helmholtz-Gleichung, welche nun die kombinatorische Mischungsentropie berücksichtigt:

$$\Delta G = \Delta H + RT(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2) \quad (2.11)$$

Für die Berechnung der Enthalpie wird ein sog. mean-field Ansatz verwendet. Zunächst werden Ausdrücke für die totale innere Energie U formuliert. Dazu werden die Wechselwirkungsenergien aller Lösungsmittelmoleküle und Polymersegmente für die jeweils reinen Zustände und für die Mischung aufsummiert. So ergibt sich für den reinen Zustand des Polymers eine totale innere Energie U_1 , für den reinen Zustand des Lösungsmittels U_2 und für den Zustand in der Mischung U_{12} . Für die Berechnung der Änderung der inneren Energie ΔU werden die inneren Energien für die beiden Reinzustände von der Energie des Mischzustands subtrahiert:

$$\Delta U = U_{12} - U_1 - U_2 \quad (2.12)$$

Das Besondere ist, dass das Mischungsvolumen sich aufgrund der Annahme eines Gittermodells nicht ändert, sodass die Änderung der Enthalpie ΔH auch der Änderung der inneren Energie ΔU des Systems entspricht. Abschließend wird in Gleichung (2.13) nun der Ausdruck für die Änderung der Enthalpie ΔH angegeben. Diese wird typischerweise als Funktion der Stoffmenge für die Polymerkomponente n_1 und als Funktion des Volumenbruchs φ_2 der Lösungsmittelkomponente ausgedrückt:

$$\Delta H = \Delta U = RT \cdot X \varphi_2 n_1 \quad (2.13)$$

In Gleichung (2.13) wird nun erstmals der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter X eingeführt. Dieser ist durch Gleichung (2.14) gegeben und besteht aus mehreren Komponenten, welche im Folgenden weiter diskutiert werden.

$$X = \frac{-q\Delta\varepsilon}{2k_B T} \quad (2.14)$$

Der Parameter q ergibt sich aus dem Gittermodell und beschreibt die Anzahl der nächsten Nachbarn. Im Fall eines zweidimensionalen Gitters gilt beispielsweise $q = 4$ und für ein dreidimensionales kubisches Gitter folgt $q = 6$. Der Parameter $\Delta\varepsilon$ beschreibt die verschiedenen charakteristischen Wechselwirkungen zwischen den direkt benachbarten Gitterzellen und besteht aus drei Beiträgen. Die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittelmolekülen wird durch den Energiebeitrag ε_{11} beschrieben. Analog ergibt sich für die

Wechselwirkungen zwischen zwei Polymersegmenten ε_{22} . Der Mischterm für die Wechselwirkungen zwischen Polymer und Lösungsmittel ist ε_{12} . Das Vorzeichen dieser Beiträge bestimmt, ob die entsprechende Wechselwirkung attraktiv oder repulsiv ist. In der Flory-Huggins-Theorie wird $\Delta\varepsilon$ für Gleichung (2.14) wie folgt definiert:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} - 2\varepsilon_{12} \quad (2.15)$$

Durch das Einsetzen des Ausdrucks für die Enthalpie aus Gleichung (2.13) in Hauptgleichung (2.11) wird schließlich die Flory-Huggins-Gleichung erhalten:

$$\Delta G = RT(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2 + X\varphi_2 n_1) \quad (2.16)$$

Die Einführung des Wechselwirkungsparameters X macht diese Gleichung universell einsetzbar. So kann beispielsweise auch der hydrophobe Effekt, der auch auf Wechselwirkungseffekten des Gitters zurückzuführen ist, berücksichtigt werden. Das Ziel jedes Ansatzes ist es, eine geeignete Beschreibung von X zu formulieren. Ein gebräuchlicher Ansatz ist das Zerlegen des Wechselwirkungsparameters in einen enthalpischen Term X_H und einen entropischen Term X_S :

$$X = X_H + X_S = \frac{H_X}{RT} - \frac{S_X}{R} \quad (2.17)$$

Die Modellparameter H_X und S_X können dabei dem jeweiligen Experiment angepasst werden. Reicht diese einfache Beschreibung nicht aus, kann alternativ X gemäß Gleichung (2.18) auch als eine Linearkombination von s verschiedenen temperaturabhängigen X_k realisiert werden, wobei $k \in \mathbb{N}$ gilt [87]:

$$X = \sum_{k=0}^s X_k(T) \varphi^k \quad (2.18)$$

Mittels der Flory-Huggins-Gleichung lassen sich Temperatur-Zusammensetzungs-Diagramme für thermoresponsive Polymere konstruieren. Im Allgemeinen zeichnet sich ein Phasendiagramm eines thermoresponsiven Polymers dadurch aus, dass es aus Zweiphasengebieten (Mischungslücken) und Einphasengebieten besteht, die durch Phasengrenzen von einander getrennt sind. Im Zweiphasengebiet liegen beide Komponenten unlöslich nebeneinander vor, während im homogenen Phasengebiet eine vollständige Durchmischung von Polymer- und Lösungsmittelkomponente vorliegt.

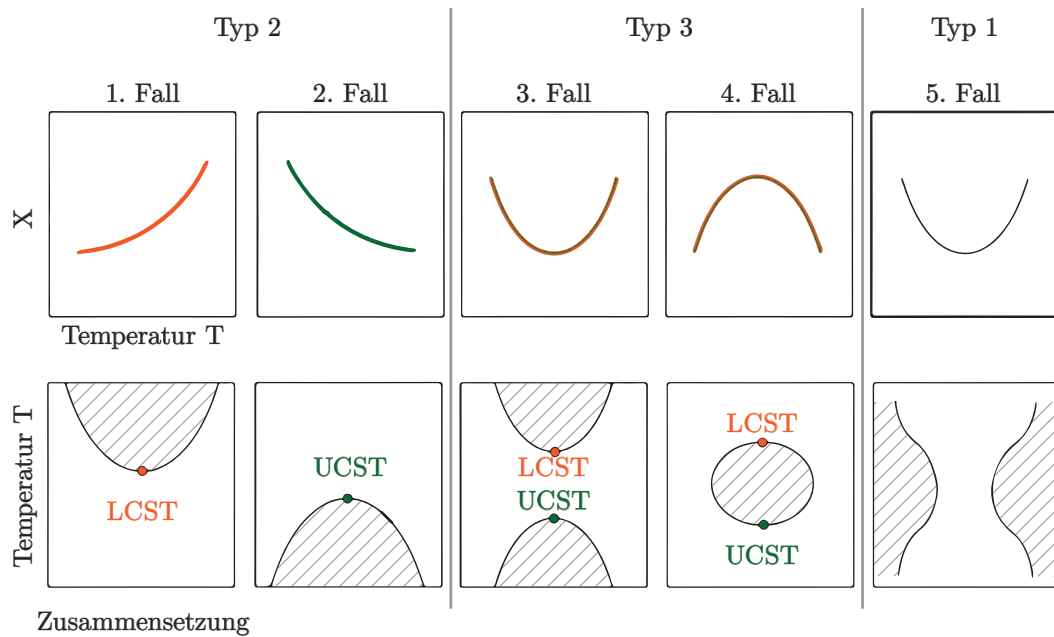


Abbildung 2.9: Oben: Temperaturabhängigkeit des Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameters X für 5 verschiedene Fälle. Unten: Resultierende Phasendiagramme für thermoresponsive Polymere mit Mischungslücken (schraffierte Flächen) und den kritischen Punkten LCST (orange) und UCST (grün) (nach [87]).

Aus der komplexen Temperaturabhängigkeit des Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameters ergeben sich fünf verschiedene Fälle, die in drei Typen klassifiziert werden [92]. Diese sind in Abbildung 2.9 schematisch gezeigt.

Thermoresponsive Polymere des Typs 2 zeigen genau einen kritischen Punkt im Phasendiagramm. Das Auftreten einer LCST oder UCST hängt dabei von der Art der Temperaturabhängigkeit des Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameters ab. Nimmt X mit zunehmender Temperatur zu, liegt ein LCST-Polymer vor (1. Fall). Im Fall einer Abnahme von X mit steigender Temperatur handelt es sich um ein Polymer mit einer UCST (2. Fall).

Thermoresponsive Polymere des Typs 3 besitzen hingegen zwei kritische Punkte. Dem zugrunde liegt ein Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameters mit quadratischer Temperaturabhängigkeit. Je nach Richtung der Kurvenöffnung liegt ein Phasendiagramm mit zwei getrennten Mischungslücken (3. Fall) oder einer geschlossenen Mischungslücke (4. Fall) vor.

Typ 1 Systeme (5. Fall) zeigen ein Sanduhr-Phasendiagramm, d. h. zwei Phasengrenzen ohne kritische Punkte. Die Temperaturabhängigkeit von X ist ähnlich zu der des 3. Falls.

2.2.2. Kinetische Grundlagen

Mit Hilfe der Thermodynamik kann das temperaturabhängige Löslichkeitsverhalten von thermoresponsiven Polymeren beschrieben und das Auftreten von LCST oder UCST qualitativ vorhergesagt bzw. mit geeigneten Modellen quantitativ berechnet werden. Die Beurteilung, ob ein Quell- oder Schrumpfprozess spontan und freiwillig ablaufen kann, liefert jedoch noch keine Aussage darüber, wie schnell und auf welchem Weg sich die neue thermodynamische Gleichgewichtslage einstellt. Hierzu ist eine detaillierte Betrachtung der Schaltkinetik nötig, welche Aussagen darüber trifft, mit welcher Geschwindigkeit das Quellen und Kollabieren ablaufen kann.

Pionierarbeiten zur Schaltkinetik thermoresponsiver Polymere wurden in den 80er Jahren von Tanaka et al. an makroskopischen Gelen, insbesondere auf Basis von PNIPAAm, veröffentlicht. Hier wird erstmals gezeigt, dass es sich beim Schaltprozess um einen kooperativen Diffusionsprozess handelt. Dies bedeutet, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Diffusion der Polymerketten in die Lösungsmittelphase hinein bzw. aus der Lösungsmittelphase heraus darstellt [41]. Aufgrund der Diffusionsbarrieren wurden für diese Makrogele auf einer Größenskala von 0.1–1 mm experimentell Antwortzeiten von Minuten bis zu Stunden beobachtet [42,43]. In diesen Arbeiten wurde das Quellen und Kollabieren dieser Gele erfolgreich als Kinetik erster Ordnung beschrieben. Die Schaltgeschwindigkeit v , die als Änderung des Quellgrads S nach der Zeit t definiert wird, ist direkt proportional zum Quellgrad S . Für das Kollabieren gilt beispielsweise dann Gleichung (2.19), in welcher S als Funktion von t abnimmt:

$$v = -\frac{dS}{dt} = k \cdot S \quad (2.19)$$

Die charakteristische Größe in diesem Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz ist die Geschwindigkeitskonstante k . Anstatt dieser wird auch die Zeitkonstante τ angegeben, die im folgenden Zusammenhang mit der Geschwindigkeitskonstante k steht: $k = 1/\tau$. Die analytische Lösung der Differentialgleichung (2.19) ist das Quellgrad-Zeit-Gesetz (2.20):

$$S(t) = S_0 \cdot e^{-kt} \quad (2.20)$$

Somit ergibt sich für den Quellgrad als Funktion der Zeit eine exponentielle Abhängigkeit. Qualitativ wird dieses Verhalten durch die Änderung des osmotischen Drucks während des Quellens bzw. Kollabierens beschrieben [98,99]. Der absolute osmotische Druck p_{Osm} ist eine kollektive konzentrationsabhängige thermodynamische Größe und tritt hier auf, weil eine einseitige Diffusion der Polymerketten in die Lösungsmittelphase hinein (beim Quellen) bzw. aus der Lösungsmittelphase heraus (beim Kollabieren) erfolgt.

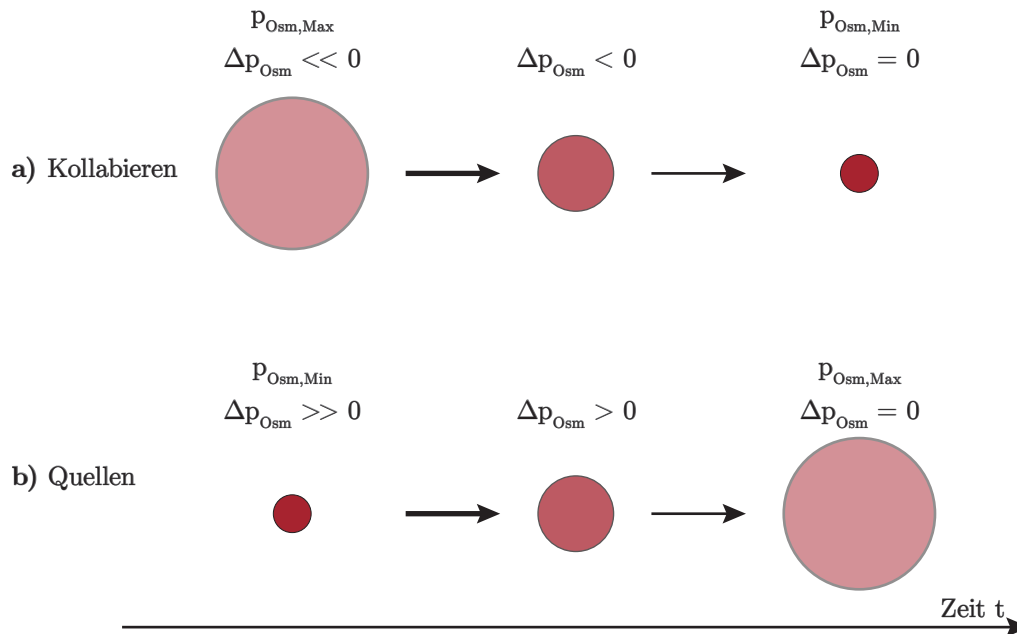


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung des Quellvorgangs eines thermoresponsiven Gels als Funktion der Zeit. a) Kollabieren. b) Quellen. Die Helligkeit der Farbe stellt den relativen Lösungsmittelgehalt im Polymernetzwerk dar. Schwarze Pfeile: Markierung des Zeitfortschrittes. Die Dicke der Pfeile korrespondiert mit der Geschwindigkeit.

Auf molekularer Ebene hängt der osmotische Druck unter anderem von der Elastizität des Polymersystems sowie von den beteiligten funktionellen Gruppen und vom Lösungsmittel ab. Anhand von Abbildung 2.10 soll das zeitliche Verhalten für das Kollabieren und Quellen anhand eines thermoresponsiven Polymergels erläutert werden.

Der Prozess des Kollabierens ist in Abbildung 2.10a) gezeigt. Im gequollenen Zustand (links) befindet sich das Polymergel im thermodynamischen Gleichgewicht. Der absolute osmotische Druck p_{Osm} ist hier maximal, da sich das Lösungsmittel im Polymergel befindet und somit einen maximalen osmotischen Druck auf das Polymergel ausübt. Im kollabierten Zustand (rechts) befindet sich das Polymergel ebenfalls im thermodynamischen Gleichgewicht. Der absolute osmotische Druck p_{Osm} ist hier minimal, da beide Phasen vollständig voneinander getrennt sind.

Wird nun die kritische Lösungstemperatur schlagartig durchschritten, geht das System vom gequollenen Zustand in den kollabierten Zustand über. Am Anfang läuft dieser Prozess mit maximaler Geschwindigkeit ab, weil der osmotische Druckgradient Δp_{Osm} zwischen Anfangs- und Endzustand maximal negativ ist. Je weiter das Polymergel kollabiert, desto langsamer nähert es sich dem kollabierten Endzustand an und Δp_{Osm} wird immer weniger negativ. Der Gradient Δp_{Osm} ist somit eine wegabhängige Größe. Deshalb tritt ein exponentielles Abklingen des Quellgrads auf. Erreicht das System den kollabierten Endzustand ist $\Delta p_{\text{Osm}} = 0$ und das System ist im thermodynamischen Gleichgewicht.

Der Prozess des Quellens ist in Abbildung 2.10b) gezeigt. Der kollabierte Endzustand aus Abbildung 2.10a) ist hier jetzt der Anfangszustand (links) und der gequollene Zustand ist der neue Endzustand (rechts). Dadurch dreht sich das Vorzeichen von Δp_{Osm} um. Wird die kritische Lösungstemperatur umgekehrt durchschritten, läuft der Prozess am Anfang wieder mit maximaler Geschwindigkeit ab, weil Δp_{Osm} jetzt maximal positiv ist. Je weiter das Polymergel quillt, desto langsamer nähert sich es sich dem gequollenen Endzustand an, weil der Gradient Δp immer kleiner wird, d. h. weniger positiv ist. Im gequollenen Endzustand gilt wieder $\Delta p_{\text{Osm}} = 0$.

Bereits in den Arbeiten von Tanaka konnte für die Schaltzeit τ gezeigt werden, dass diese eine Funktion des effektiven Diffusionskoeffizienten D sowie des Gelradius R_{Gel} ist [41]:

$$\tau = \frac{R_{\text{Gel}}^2}{\pi^2 D} \quad (2.21)$$

Bei dieser Gleichung handelt es sich um eine Variante der Einstein-Smoluchowski-Gleichung. Das Quadrat des Gelradius R_{Gel} entspricht demnach im Modell der Diffusionslänge der mittleren quadratischen Verschiebung. Es ergibt sich eine quadratische Abhängigkeit der Schaltzeit vom Gelradius. In Abbildung 2.11 ist $\tau(R_{\text{Gel}})$ exemplarisch für einen Diffusionskoeffizienten von $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ semiquantitativ gezeigt. Dies ist eine typische Größenordnung für Polymere wie PNIPAAm oder PDMAEMA (siehe hierzu Kapitel 2.2.3.1 bzw. Kapitel 2.2.3.2). Die bereits erläuterten Makrogele aus den Arbeiten von Tanaka (mit Größen im Bereich von Millimetern) bestätigen die experimentell ermittelten Antwortzeiten im Bereich von Minuten und Stunden (siehe Abbildung 2.11 rechts, oben). Kürzere Schaltzeiten sind somit für Mikrogele und ultradünne Polymerschichten zu erwarten.

Erste Untersuchungen zur Schaltgeschwindigkeit von dünnen Polymerschichten wurden zunächst an thermoresponsiven Mikrogelen untersucht. Für thermoresponsive Gelfilme mit einer Schichtdicke von $60 \text{ }\mu\text{m}$ wurden Zeitkonstanten von wenigen Minuten gefunden. Diese Experimente zeigen zudem, dass der Diffusionskoeffizient temperaturabhängig ist [100]. Für ein pH-responsives Polymergelsystem mit einer Dicke von $50 \text{ }\mu\text{m}$ wird eine Zeitkonstante von 30 Sekunden angegeben [11]. Die ermittelten Antwortzeiten aus diesen Arbeiten zeigen somit eine gute Übereinstimmung mit den erwarteten Schaltzeiten gemäß Abbildung 2.11.

Mit der Entwicklung kontrollierter Polymerisationstechniken wurden erstmals Möglichkeiten geschaffen, ultradünne Bürstenschichten an Oberflächen herzustellen. An solchen Systemen wurde vereinzelt der Versuch unternommen, Untersuchungen zur Schaltkinetik durchzuführen und die vorausgesagten Antwortzeiten von Tanaka auch für dünnste Schichten zu bestätigen. Für Polymerbürstenschichten im sub-100 nm Bereich werden im Allgemeinen Antwortzeiten im Bereich von Milli- und Mikrosekunden erwartet [101]

Alle bisherigen experimentellen Arbeiten scheiterten jedoch hierbei an zwei wesentlichen Aspekten. Um zu zeigen, dass Polymerbürsten im sub-100 nm Bereich eine Antwortzeit

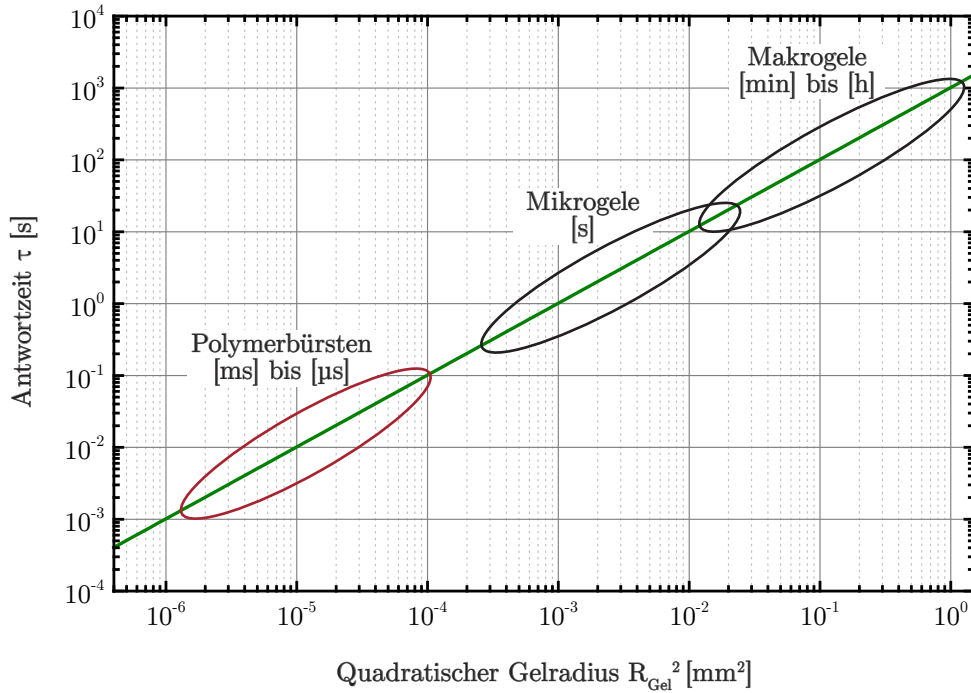


Abbildung 2.11: Grafische Auftragung der Antwortzeit als Funktion des quadratischen Gelradius nach Gleichung (2.21) für $D = 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$. Markiert sind die Bereiche Makro- und Mikrogele sowie sub-100 nm Polymerbürsten.

im Milli- bis Mikrosekundenbereich aufweisen, wird auf der einen Seite ein Stimulus benötigt, der schneller einwirkt als es für den eigentlichen Schaltprozess notwendig ist. Auf der anderen Seite wird zur Messung der Antwortzeit auch eine Methode benötigt, welche diese ultraschnelle Konformationsänderung der Schicht detektieren kann.

Aufgrund der wenigen vorhandenen Arbeiten werden im Folgenden nicht nur thermoresponsive Polymerbürstensysteme, sondern auch Arbeiten zu anderen stimuliresponsiven Polymeren kurz dargestellt. Untersuchungen an Schichten mit einer Dicke von 500 nm zeigten beispielsweise Antwortzeiten im Minutenbereich. Hier wurde eine vergleichsweise langsame Heizeinheit, mit Heizraten im Minutenbereich verwendet [44], sodass nur die Geschwindigkeit der Temperaturänderung gemessen wurde und sich das Schichtsystem zu jedem Zeitpunkt im thermodynamischen Gleichgewicht befand.

Anstatt einer Heizeinheit werden in anderen Arbeiten Durchflusszellen verwendet. Der Stimulus wird somit durch ein schnelles Zumischen eines spezifischen Lösungsmittels bereitgestellt. Für thermoresponsive Polymere ist dies warmes bzw. kaltes Lösungsmittel. Für pH-responsive Polymersysteme können in einer solchen Flusszelle beispielsweise Säuren und Laugen eingesetzt werden. Eine Arbeit berichtet über das Aufpfropfen eines lösungsmittelresponsiven Polymerbürstensystems mit einer Schichtdicke von 19 nm auf einem Cantilever für die Rasterkraftmikroskopie. Dieses System wurde in einer Flusszelle geschaltet und die Geschwindigkeit der Auslenkung des Cantilevers gemessen. Dabei

wurden jedoch nur Antwortzeiten im Minutenbereich ermittelt [45]. Für ein weiteres pH-responsives Polymerbürstensystem mit 100 nm Schichtdicke ergab sich eine Antwortzeit von sechs Sekunden [46]. Hier wurde die Änderung der Schichtdicke in situ mit dem Rasterkraftmikroskop gemessen.

Die erwähnten Arbeiten zeigen, dass Heizeinheiten oder Durchflusszellen nicht ausreichend schnell einen Stimulus bereitstellen können. Auch Techniken wie die Rasterkraftmikroskopie sind nicht zur Messung der Schaltgeschwindigkeit geeignet, da sie über keine hohe zeitliche Messauflösung verfügen. Abschließend ist jedoch eine Arbeit zu nennen, in welcher für ein lösungsmittelresponsives Polymerbürstensystem eine Antwortzeit von 10 ms angegeben wird [47]. Hier wurde eine kleine Flusszelle mit hohen Durchflussschwindigkeiten von bis zu 15 mm/s realisiert und die Antwort des Polymers optisch in einem Mikroskop mit kleinem Sehfeld als Änderung des Reflexionsgrads gemessen. Die Angabe von 10 ms stellt jedoch das kleinste messbare Zeitintervall dar, dass sich aus der Messauflösung des verwendeten Kamerasystems ($100 \text{ Hz} = 1 \text{ Bild}/10 \text{ ms}$) ergibt. Diese Arbeit zeigt, dass sich der Schaltprozess zumindest im Millisekundenbereich abspielt.

Insgesamt konnte bislang keine Arbeit zufriedenstellende Ergebnisse zur intrinsischen Schaltkinetik von ultradünnen Polymerbürsten auf der erwarteten Zeitskala liefern. Weder konnte gezeigt werden, dass das von Tanaka postulierte Schaltverhalten für sub-100 nm Polymerschichten tatsächlich im Mikro- und Millisekundenbereich liegt, noch dass das Schaltverhalten dieser Polymerbürsten einer Kinetik erster Ordnung folgt. Mit dieser Arbeit wird eine neue innovative laserstroboskopische Methode eingesetzt werden, um die intrinsische Schaltkinetik von thermoresponsiven Polymerbürsten zu messen.

2.2.3. Chemische Struktur

Bis heute wurde bereits eine Vielzahl thermoresponsiver Polymersysteme entdeckt und intensiv untersucht. Insbesondere gilt das Interesse den thermoresponsiven Polymeren, welche eine LCST in Wasser zeigen. Hierzu wurden im Zeitraum 2005–2010 durchschnittlich 330 Publikationen im Jahr zum Thema LCST-Polymere veröffentlicht [87]. Es wurde eine Vielzahl von chemischen Verbindungsklassen untersucht, die insgesamt einen Temperaturbereich 0–100 °C abdecken [1,9,92,102].

Die meist untersuchte Verbindungsklasse im Bereich der LCST-Polymere sind die Poly(*N*-Substituierten(meth)acrylamide). Für dieses System existiert eine Vielzahl von Substituenten, vergleichbar mit einem Baukastensystem. Durch die Wahl des Substituenten kann die LCST in einem Bereich von 10–90 °C gezielt eingestellt werden. Der wichtigste Vertreter dieser Verbindungsklasse ist das in dieser Arbeit verwendete Polymer PNIPAAm (Poly(*N*-Isopropylacrylamid)). Dieses thermoresponsive Polymer besitzt in Wasser eine LCST von 32 °C [50–52]. In Abbildung 2.12 links ist hierzu die Strukturformel der Repetiereinheit gezeigt. Auch die zwei anderen Propyl-Strukturisomere zeigen ein interessantes LCST-Verhalten. Im Fall des *n*-Propyl-Substituenten (PNNPAM) weist

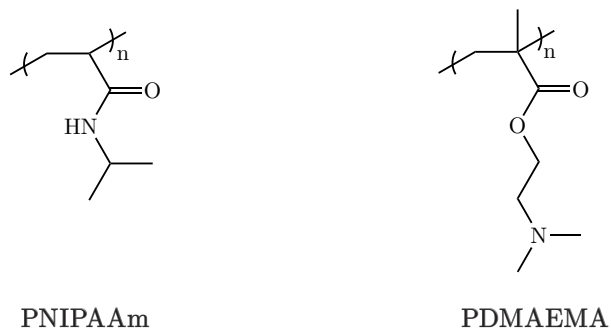


Abbildung 2.12: Strukturformeln der in dieser Arbeit verwendeten thermoresponsiven Polymersysteme. Links: PNIPAAm (Poly(*N*-Isopropylacrylamid)) aus der Verbindungsklasse der Poly(*N*-Substituierten(meth)acrylamide). Rechts: PDMAEMA (Poly(*N,N*-Dimethylaminoethylmethacrylat)) aus der Verbindungsklasse der Poly(*N*-Methacrylate).

das Polymersystem eine LCST von 10 °C auf [103]. Wird ein Cyclopropyl-Substituent verwendet (PNCPAM) ändert sich die LCST auf 53 °C [104].

Eine weitere wichtige Verbindungsklasse sind die Poly-*N*-Methacrylate. Auch hier existiert eine große Vielfalt an Substitutionsmöglichkeiten. Das in dieser Arbeit verwendete PDMAEMA (Poly(*N,N*-Dimethylaminoethylmethacrylat)) (Abbildung 2.12 rechts) besitzt eine LCST von 15–50 °C [105]. Diese große Spanne ist bei PDMAEMA durch verschiedene Einflussfaktoren begründet, die in Kapitel 2.2.3.2 näher erläutert werden. In Reinstwasser wird für PDMAEMA experimentell eine LCST von 38–40 °C angegeben [106]. Weitere typische *N*-Substituenten für die Methacrylate sind beispielsweise oligomere Ethylenglykolgruppen, wobei insbesondere Systeme mit vier bis neun Einheiten untersucht wurden. Für solche Polymersysteme wird in Abhängigkeit von der Zahl der Einheiten ein Temperaturbereich von 60–90 °C abgedeckt [107,108]. Im Folgenden werden nun die thermoresponsiven Polymere PNIPAAm und PDMAEMA im Detail dargestellt.

2.2.3.1. PNIPAAm

PNIPAAm gilt als das meist untersuchte thermoresponsive Polymer [48,49]. Bereits Ende der 60er Jahre wurden erste Arbeiten zu wässrigen PNIPAAm-Lösungen veröffentlicht, in welchen der reversible Phasenübergang als temperaturabhängige Änderung der Trübung untersucht wurde [109]. PNIPAAm besitzt in Wasser eine LCST von 32 °C [50–52] und einen Diffusionskoeffizienten von $D = 3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ bei 20 °C [110]. Unterhalb der kritischen Lösungstemperatur liegt PNIPAAm in Wasser im gequollenem Zustand vor. Wird die LCST überschritten, tritt die bereits erläuterte Phasenseparation von Polymerphase und Lösungsmittelphase ein, sodass die Ketten kollabieren. In Abbildung 2.13 ist dieser Prozess schematisch auf molekularer Ebene gezeigt. Unterhalb der LCST (links) werden die Ketten solvatisiert, indem zwischen den hydrophilen Amidgruppen und den Wasser-

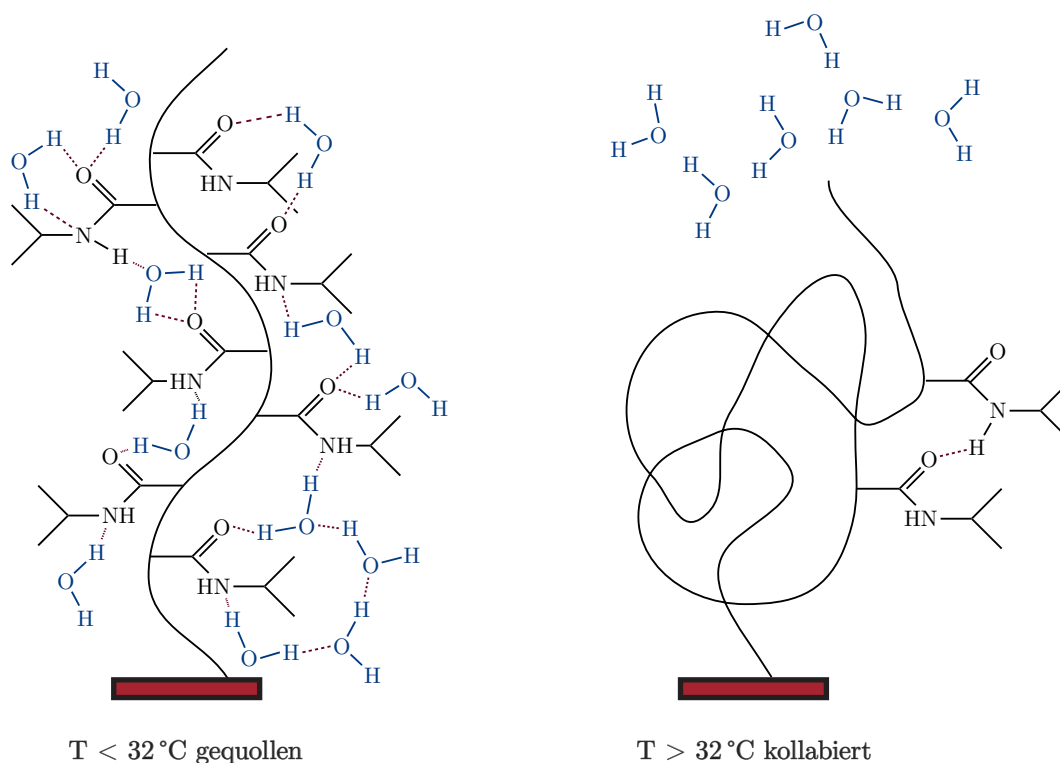


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung der Bindungssituation von PNIPAAm in Wasser. Links: Gequollener Zustand für $T < T_{lc}$ mit Polymer/Wasser-Wasserstoffbrückenbindungen. Rechts: Kollabierter Zustand für $T > T_{lc}$ mit Polymer/Polymer-Wasserstoffbrückenbindungen.

molekülen intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden. Bei Erhöhung der Temperatur über die LCST werden diese aufgebrochen und neue Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Amidgruppen gebildet. Die Wassermoleküle werden aus dem Polymer freigesetzt [49,111,112].

Im LCST-Polymer ist dieser Prozess entropisch getrieben, d. h. der Prozess zeichnet sich durch eine Entropiezunahme $+\Delta S$ und gleichzeitig durch eine Enthalpiezunahme $+\Delta H$ aus. Die Zunahme der Enthalpie wird durch das Bilanzieren der Energiebeiträge im gequollenen und kollabierten Zustand beschrieben. Der gequollene Zustand ist aufgrund der Vielzahl möglicher Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wasser und PNIPAAm energetisch günstiger als der kollabierter Zustand, sodass dem System Energie zugeführt werden muss, um den energetisch ungünstigeren kollabierten Zustand zu erreichen. Verschiedene Arbeiten zeigen, dass die einzelnen Bindungsenergien von Wasserstoffbrückenbindungen auf Basis von Wasser-Amid ($\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}$, $\text{N}-\text{H}\cdots\text{OH}_2$) und Amid-Amid-Wasserstoffbrückenbindungen ($\text{C}=\text{O}\cdots\text{NH}$) in der selben Größenordnung bei etwa 20 kJ/mol liegen [113,114]. Die große Anzahl von Wasser-Amid-Brücken im gequollenen Zustand macht diesen jedoch energetisch günstiger.

Gleichzeitig ist das Kollabieren der Ketten auch mit einem Entropiegewinn verknüpft, da PNIPAAm einen starken hydrophoben Effekt aufweist. Dieser liegt bei PNIPAAm darin

begründet, dass es sich hierbei um ein amphiphiles Polymer handelt, das sowohl polare Amidgruppen als auch unpolare Isopropylgruppen besitzt. Die Wassermoleküle sind im gequollenen Zustand gebunden und koordinieren an die Polymersegmente.

Die Struktur des Wassers, welches in PNIPAAm gebunden ist, wurde bereits in einer Vielzahl von Arbeiten untersucht und wird bis heute kontrovers diskutiert. In den 90er Jahren wurde in verschiedenen Arbeiten das Konzept des Wasserkäfigs vorgeschlagen [115,116]. In diesem Modell wird zwischen zwei Arten von Wassermolekülen differenziert [117]. Zum einen das gebundene Wasser, welches Wasserstoffbrückenbindungen mit den Amidgruppen von PNIPAAm bildet. Die zweite Spezies sind die Wassermoleküle, die eine geschlossene Hydrathülle, also einen Käfig, um die hydrophoben Isopropylgruppen bilden. Es wird auch von einer hydrophobischen Aggregation gesprochen. Im gequollenen Zustand findet eine Reorganisation der polaren Wassermoleküle, vermittelt durch die Isopropylgruppen, zu einer starren und geordneten Hydrathülle statt, in welcher diese nicht mehr frei beweglich sind. Somit zeichnet sich der gequollene Zustand durch einen entropisch ungünstigen Zustand aus. Oberhalb der LCST, im kollabierten Zustand, wird das zuvor angeordnete Wasser freigesetzt und verfügt somit wieder über eine größere Anzahl von Konfigurationsmöglichkeiten. Der Prozess zeichnet sich durch eine positive Entropieänderung $+\Delta S$ aus. Oberhalb der LCST überwiegt somit der Entropieterm dem Enthalpieterm, sodass die freie Enthalpie in der Gibbs-Helmholtz-Gleichung (2.9) negativ wird und der Prozess spontan ablaufen kann [118].

Das Modell des Wasserkäfigs ist bis heute umstritten, da diesem Modell kein eindeutiger experimenteller Beleg zugrunde liegt. Viele Arbeiten zur Untersuchung der Thermodynamik von thermoresponsiven Polymeren, insbesondere PNIPAAm, nutzen Wärmekalorimetrische Methoden und finden am kritischen Punkt lediglich ein Wärmemaximum, bei dem die Wassermoleküle abgespalten und freigesetzt werden. Eine Differenzierung verschiedener Wärmebeiträge aufgrund unterschiedlicher Wasserspezies kann mit diesen Methoden nicht erfolgen.

In neueren Arbeiten von Tanaka et al. wurde das Konzept der kooperativen Hydratation vorgeschlagen [92,119-121]. In diesem Modell wird eine vom Lösungsmittel vermittelte

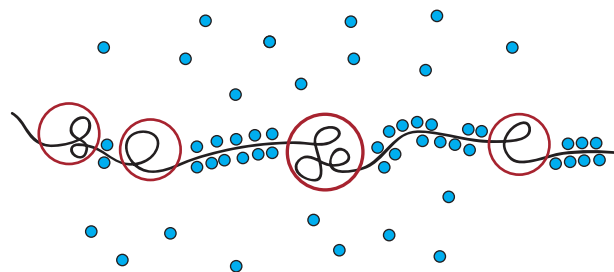


Abbildung 2.14: Konzept der kooperativen Hydratation einer PNIPAAm-Kette (nach [119,120]). Die Wassermoleküle (blaue Kreise) bilden Domänen entlang der Kette und brechen noch geknäuelte Areale (rote Kreise) sukzessive auf.

Koordination der Polymerketten angenommen. Dies ist schematisch in Abbildung 2.14 gezeigt. Bildet ein Wassermolekül erfolgreich eine Wasserstoffbrückenbindung mit einer Amidgruppe von PNIPAAm aus, ist die Anbindung eines zweiten Wassermoleküls an einer benachbarten Amidgruppe günstiger, als für das erste Wassermolekül. Denn das erste Molekül induziert durch seine Anbindung eine Reorganisation der benachbarten Isopropylgruppen und schafft somit einen Freiraum für neue Wassermoleküle. Durch diese Kooperativität der Wassermoleküle untereinander bilden sich entlang der Polymerkette Domänen aus, in denen Wassermoleküle wie an einer Perlenkette angebunden werden.

Der Unterschied zum Käfigmodell besteht also darin, dass keine gleichmäßige Hydratation der gesamten Kette erfolgt und die Reorganisation der Isopropylgruppen durch die Lösungsmittelmoleküle erfolgt. Durch diese Kooperativität kann beispielsweise der sehr scharfe Phasenübergang von PNIPAAm oder auch der Einfluss von weiteren Lösungsmittelkomponenten (siehe Kapitel 2.2.5) erklärt werden.

2.2.3.2. PDMAEMA

PDMAEMA gilt als das Chamäleon unter den thermoresponsiven Polymeren, da es Polyelektrolytverhalten, Thermoresponsivität und pH-Sensitivität vereint und wie kaum ein anderes Polymersystem eine große Vielfalt interessanter Anwendungen bietet [53]. In Arbeiten konnte bereits gezeigt werden, dass die Thermoresponsivität von PDMAEMA sehr empfindlich vom pH-Wert abhängt und im Säuren ein UCST-Verhalten sowie bei neutral bis basischem pH-Wert ein LCST-Verhalten aufweist. Für Reinstwasser wird für PDMAEMA experimentell eine LCST von 38–40 °C [106] und ein Diffusionskoeffizient von etwa $D = 1.5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ ermittelt [122]. In Abbildung 2.12 wurde die Strukturformel von PDMAEMA bereits gezeigt. Es besitzt sowohl eine Esterfunktion als auch eine tertiäre Aminogruppe. PDMAEMA kann somit als Lewis-Base fungieren und zu einer quaternären Ammoniumgruppe umgesetzt werden (Abbildung 2.15). Dies erfolgt entweder durch Hydroniumionen, d. h. durch den pH-Wert, sodass ein schwacher Polyelektrolyt gebildet wird. Auf der anderen Seite können starke, d. h. permanente Polyelektrolyte durch die Alkylierung mit Alkyljodiden hergestellt werden [53].

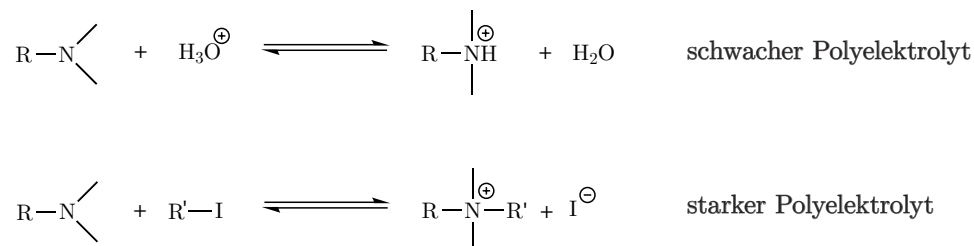


Abbildung 2.15: Bildung quartärer Ammoniumgruppen aus den tertiären PDMAEMA-Aminogruppen. Oben: Bildung eines schwachen Polyelektrolyten durch Hydroniumionen. Unten: Bildung eines schwachen Polyelektrolyten Hydroniumionen durch die Alkylierung mit Alkyljodiden.

Im Rahmen dieser Arbeit wird das schwache Polyelektrolytverhalten als Funktion des pH-Werts untersucht. Der pK_s -Wert für PDMAEMA-Gele in Wasser beträgt 7. Somit handelt es sich um eine mittelstarke Base. Für dicht gepfropfte PDMAEMA-Bürsten werden pK_s -Werte im Bereich 4–5 angegeben. Der Basencharakter nimmt mit der Pfropfdichte ab, da es bei dicht benachbarten Ketten aufgrund der repulsiven elektrostatischen Wechselwirkungen der quaternären Ammoniumgruppen zunehmend aufwendiger ist, weitere Aminogruppen zu protonieren [123].

In Abbildung 2.16 ist der relative Protonierungsgrad als Funktion des pH-Werts für PDMAEMA-Bürsten schematisch gezeigt [124,125]. Experimentell wurde bereits gefunden, dass PDMAEMA-Bürsten bei pH 10 und höher vollständig unprotoniert vorliegen. Bei einem pH-Wert von 7 sind etwa 10 % der Aminogruppen protoniert. Erst bei pH-Werten unter 4 liegt eine vollständige Protonierung vor. Die DMAEMA-Seitenketten unterliegen sowohl im protonierten als auch im ungeladenen Zustand einem thermodynamischen Konformationsgleichgewicht zwischen einer zyklischen und einer gestreckten Konformation. Im protonierten Zustand liegt das Gleichgewicht auf der Seite der gestreckten Konformation, da es zu einer elektrostatischen Abstoßung der Ladung an den Stickstoffatomen kommt. Im unprotonierten Zustand ist die zyklische Konformation thermodynamisch günstiger, da das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms an das Carboxylkohlenstoffatom der Estergruppe koordinieren kann.

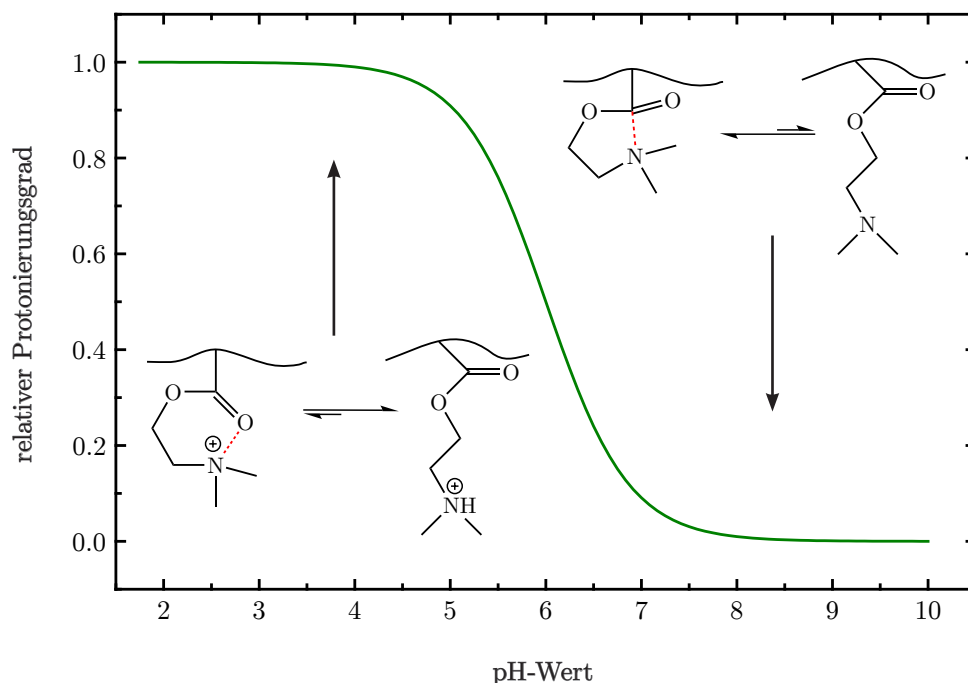


Abbildung 2.16: Protonierungsgrad als Funktion des pH-Werts für PDMAEMA. Bei einem pH-Wert von 7 sind noch etwa 10 % der Aminogruppen protoniert. Ab pH 8 ist PDMAEMA nahezu unprotoniert. Gezeigt sind zusätzlich die Konformationsgleichgewichte für den protonierten und den ungeladenen Zustand (nach [124,125]).

Aufgrund dieser Gleichgewichte ergeben sich für verschiedene pH-Werte andere thermo-responsive Verhaltensweisen. In Abbildung 2.17 ist das Quellverhalten von PDMAEMA im unprotonierten Zustand dargestellt. Aktuelle Untersuchungen an PDMAEMA-Gelen haben gezeigt, dass das System ein Überspringen beim Quellen aufweist [126,127].

Im trockenen Zustand befinden sich die DMAEMA-Segmente in der genannten zyklischen Konformation. Durch die Benetzung mit Wasser tritt unterhalb der LCST das Quellen ein. Dieser Prozess führt jedoch zunächst zu einem Aufbrechen der zyklischen Konformation der DMAEMA Segmente a) und zum Ausbilden von Wasserstoffbrückenbindungen mit den Wassermolekülen. Dadurch, dass die Seitenketten nun in der gestreckten Konformation vorliegen, ist die resultierende Schichtdicke aufgrund der großen sterischen Hinderung der Ketten untereinander nach dem Benetzen mit Wasser besonders hoch. Wie bereits erläutert, ist die gestreckte Konformation im unprotonierten Zustand thermodynamisch jedoch ungünstiger, sodass die gestreckten Seitenketten mit der Zeit wieder in die zyklische Ringkonformation in b) übergehen und die Schichtdicke abnimmt. An den untersuchten PDMAEMA-Gelen wurden Zeitkonstanten im Bereich von Tagen gemessen, bis sich das Gleichgewicht eingestellt hat.

Aus dem gequollenen Zustand b) kann dann durch das Überschreiten der LCST reversibel der kollabierte Zustand c) erreicht werden. Beim Überschreiten der LCST werden die Wasserstoffbrückenbindungen gebrochen und das Wasser wird aus dem Polymer freigesetzt. Aus dem thermoresponsiven Gleichgewicht zwischen b) und c) ist der Weg zurück in den überquollenen Zustand c) nicht mehr möglich. Dieser kann nur durch erneutes Trockenlegen und anschließendes Benetzen des Systems erreicht werden. Die Arbeiten zeigen jedoch, dass das Auftreten des überquollenen Zustands a) reduziert werden kann, wenn das System mit warmem Wasser oberhalb der LCST direkt benetzt wird. In diesem Fall geht das System direkt in den kollabierten Zustand über.

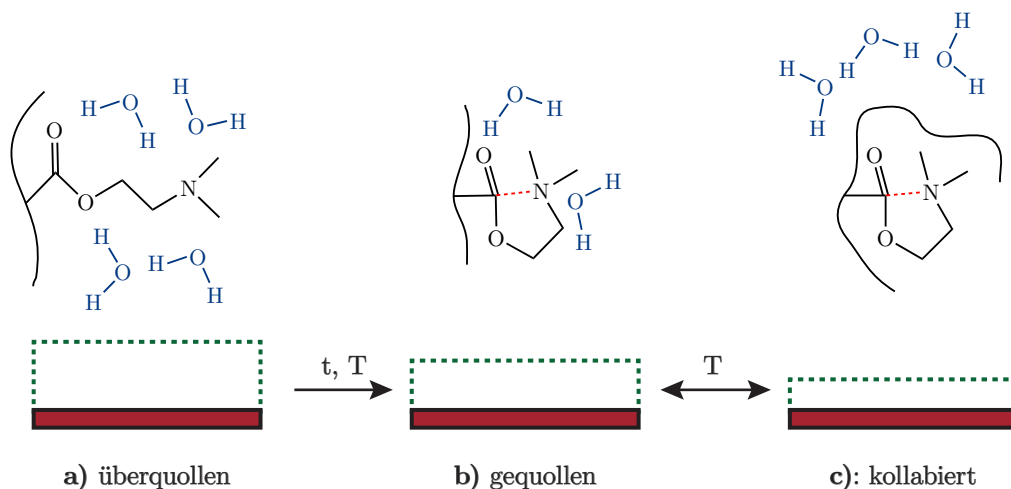


Abbildung 2.17: Teilweise irreversibles Schaltverhalten von unprotoniertem PDMAEMA-Bürsten (siehe Text für eine detaillierte Beschreibung).

2.2.4. Wechselwirkungen mit Ionen

Salze haben einen großen Einfluss auf das kritische Lösungsverhalten von thermoresponsiven Polymeren, da sie die spezifischen Wechselwirkungen zwischen Polymer-Polymer und Lösungsmittel-Lösungsmittel sowie Polymer-Lösungsmittel beeinflussen und die enthalpische oder entropische Situation des Systems verändern. Erstmals untersuchte Franz Hofmeister im Jahr 1887 die Fällungswirkung von Salzen auf das Eiweiß im Blut und er ordnete diese Salze empirisch der Einflussstärke nach in einer Reihenfolge an [54]. Diese Reihe ist bis heute bekannt als Hofmeisterreihe. Der dem zu Grunde liegende Hofmeister-Effekt wird heutzutage allgegenwärtig verwendet, um eine Vielzahl von Prozessen in fachübergreifenden Disziplinen zu erklären. In der Biochemie hat der Hofmeister-Effekt beispielsweise einen großen Einfluss auf die Faltung und Entfaltung von Proteinen [128,129]. Das Verständnis dieser Prozesse ist besonders in biologischen Systemen von Interesse, da diese einen komplexen Salzhaushalt aufweisen. In Abbildung 2.18 ist schematisch die Hofmeisterreihe für verschiedene Anionen und Kationen der Alkalimetalle gezeigt.

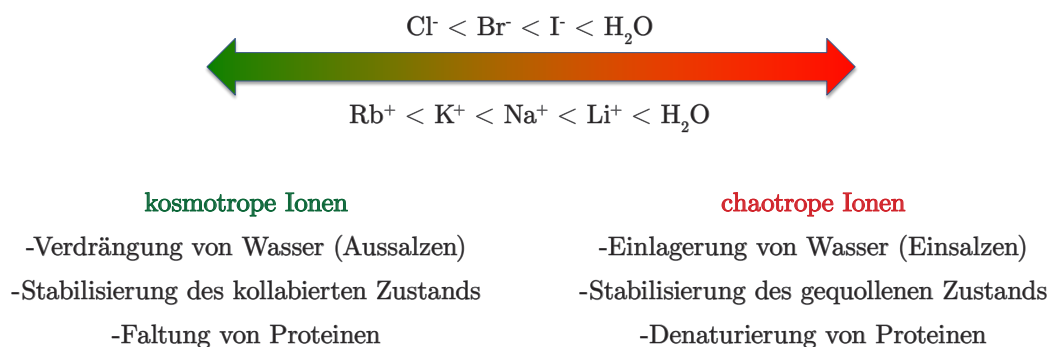


Abbildung 2.18: Hofmeister-Reihe für die Halogenidionen (oben) und die Kationen der Alkalimetalle (unten). Von links nach rechts nimmt der chaotrope Charakter der Ionen zu (nach [130,131]).

Diese werden in zwei verschiedene Kategorien klassifiziert [130,131]. Links in der Reihe sind die kosmotropen Ionen (griech. kosmos: (Welt-)Ordnung) zu finden. Kosmotrope Ionen destabilisieren Proteine oder Polymere in Wasser. Aus diesem Grund wird hier von Aussalzen gesprochen, da das Protein oder Polymer durch Salzzugabe aus der wässrigen Phase verdrängt wird. Im Fall einer thermoresponsiven Polymerbürstenschicht wird somit der kollabierte wasserfreie Zustand begünstigt.

Im Gegensatz dazu befinden sich rechts in der Hofmeister-Reihe die chaotropen Ionen (griech. chaos: Unordnung). Diese bewirken umgekehrt ein Einsalzen, d. h. eine erhöhte Einlagerung des Proteins oder Polymers in die wässrige Phase. Im Fall von Polymer-

bürsten wird der gequollene Zustand stabilisiert. Der chaotrope Charakter in der Hofmeister-Reihe nimmt somit von links nach rechts zu. Aus dieser phänomenologischen Betrachtung heraus werden in der Literatur auch die Begriffe Strukturbrecher für Chaotrope und Strukturmacher für Kosmotrope verwendet.

Die Erklärung der Wechselwirkungen von Ionen mit Makromolekülen stellt jedoch bis heute eine große Herausforderung dar. Bereits einzelne Ionen in Wasser bilden ein komplexes elektrostatisches System, welches bis heute aktueller Gegenstand der Forschung ist. Denn Ionen beeinflussen zum einen die umgebenden Wassermoleküle und bilden Hydrathüllen. Zum anderen beeinflussen sie sich auch gegenseitig, sodass auch das Gegenion einen Einfluss ausübt. Die Untersuchung von Ionen in Wasser erfolgt zum einen auf Basis von molekulardynamischen Simulationen, als auch mit spektroskopischen Methoden (Femtosekunden IR-Spektroskopie oder Terahertzspektroskopie) [132].

Im Folgenden wird der aktuelle Forschungsstand am Beispiel von PNIPAAm erläutert, da an PNIPAAm in dieser Arbeit der Hofmeister-Effekt untersucht wird. Zusätzlich ist PNIPAAm das einzige System, für welches bereits molekulare Ansätze zum Mechanismus des Hofmeister-Effekts diskutiert werden.

Ursprünglich wurde der Hofmeister-Effekt für das thermoresponsive Polymer PNIPAAm als ein rein entropischer Effekt erklärt. Die Zugabe von Salzen breche die starre Volumenstruktur der Wassermoleküle in PNIPAAm auf und fördere so den kollabierten Zustand [133]. Dass es sich jedoch nicht um einen Ordnungseffekt handelt, konnten spektroskopische und kalorimetrische Messungen in den letzten zehn Jahren zeigen. Diese belegen, dass die Volumenstruktur von Wasser durch die Anwesenheit von Salzen nicht beeinflusst wird und das der Wirkungsbereich von Ionen kaum über die erste Hydrathülle hinaus geht [134,135].

Stattdessen wurden erstmals von Zhang und Cremer et al. im Jahr 2005 drei Wechselwirkungsbeiträge vorgeschlagen, die den Hofmeister-Effekt für PNIPAAm auf Basis spezifischer Anion-Polymer-Wechselwirkungen erklären [136,137]. In Abbildung 2.19 sind diese schematisch dargestellt.

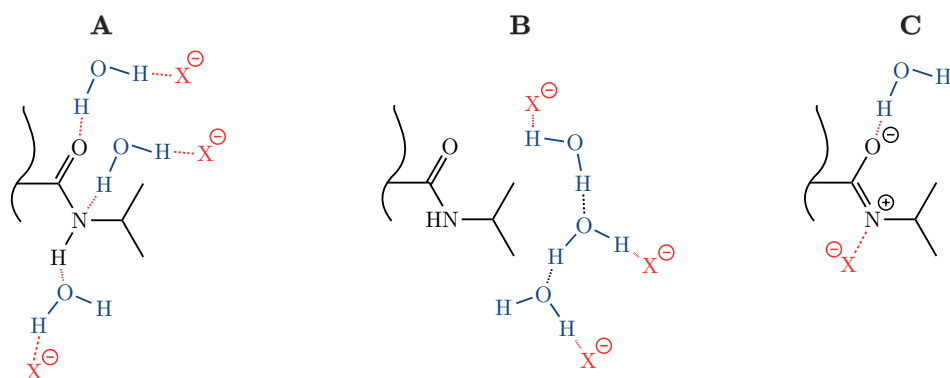


Abbildung 2.19: Vorgeschlagene Wechselwirkungen zwischen Anionen (X^-) und PNIPAAm. Beiträge A und B zeigen indirekte Wechselwirkungen über die Wassermoleküle der Hydrathülle. C zeigt einen direkten Wechselwirkungsfall (nach [137]).

Der Fall A zeigt die Polarisierung von Wassermolekülen durch Anionen. Hierdurch wird die Elektronendichte zum Anion hin verlagert und die Wasserstoffbrückenbindungen des Wassermoleküls zu der Amidgruppe gelockert. Durch diese Schwächung wird das Aussalzen des amidgebundenen Wassers aus PNIPAAm begünstigt. Die Stärke dieses Effekts hängt von der Elektronegativität des betrachteten Anions ab. Somit schwächen kosmotrope Ionenspezies (z. B. Chloridanionen) Wasser-Polymer-Brücken stärker als chaotropische Ionenspezies (z. B. Iodidanionen).

Der Fall B beschreibt die Wechselwirkung der Anionen mit den Wassermolekülen die den Wasserkäfig um die unpolaren Isopropylgruppen bilden. Je mehr Salz dem System gegeben wird, desto schwieriger ist es, hydrophobe Gruppen, wie die Isopropylgruppen, zu hydratisieren. Wassermoleküle, welche zuvor zur Hydratisierung von Isopropylgruppen dienten, bilden bevorzugt Hydrathüllen um die Anionen. Auch dieser Effekt fördert je nach Stärke des Anions ein Aussalzen des gebundenen Wassers aus PNIPAAm.

Zuletzt wird auch eine direkte Wechselwirkung von Anionen mit dem Stickstoffatom der Amidgruppe vorgeschlagen (Fall C). Gezeigt ist der Beitrag schematisch an der zweiten mesomeren Grenzform der Amidgruppe. Aufgrund der Anbindung des Anions am Stickstoffatom kann die negative Ladung am Amidsauerstoffatom stabilisiert werden, sodass stärkere Wasserstoffbrückenbindungen mit den Wassermolekülen ausgebildet werden. In diesem Fall wird die Wasser-Polymer-Wechselwirkung stabilisiert und somit ein Einsalzen von PNIPAAm in Wasser begünstigt.

Diese von Zhang und Cremer et al. vorgeschlagenen Beiträge wurden bis heute durch Arbeiten anderer Gruppen teilweise revidiert und auch durch weitere Wechselwirkungen erweitert. Aktuelle Arbeiten zeigen, dass die direkte Koordination von Anionen an die Amidgruppe von PNIPAAm (Fall C) vermutlich nicht eintritt [129,138,139]. Stattdessen konnten molekulardynamische Rechnungen von van der Vegt et al. zeigen, dass weiche Ionen direkt mit den Isopropylgruppen wechselwirken und diese stabilisieren (Abbildung 2.20, Fall D). Auf Basis dieses Effekts wurde dem Iodidion eine besondere Stellung zugeordnet. Im Gegensatz zu Chlorid- und Bromidionen fördert Iodid das Einsalzen von Wassermolekülen in PNIPAAm. Erklärt wird dies dadurch, dass Iodid ein sehr weiches Anion ist und somit eine große Affinität zu unpolaren Gruppen ausbilden kann [139].

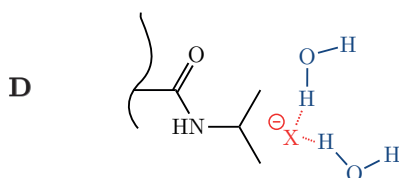


Abbildung 2.20: Direkte Wechselwirkung eines Anions (X^-) mit der unpolaren Isopropylgruppe von PNIPAAm nach van der Vegt et al. (nach [139]). Fall C aus Abbildung 2.19 tritt hingegen nicht auf.

Auch die Rolle des Kations wurde bereits in aktuellen Arbeiten untersucht und kontrovers diskutiert. Der vorgeschlagene Fall für die Wechselwirkung eines Kations mit PNIPAAm ist Abbildung 2.21 zusammengefasst.

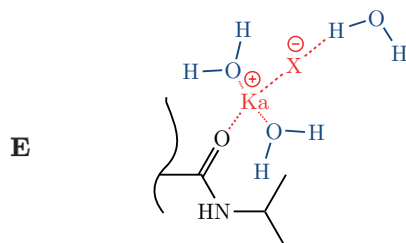


Abbildung 2.21: Direkte Wechselwirkung eines Kations (Ka^+) mit dem Sauerstoffatom der Amidgruppe von PNIPAAm und einem Anion (X^-) (nach [141]).

Verschiedene Arbeiten zeigen, dass das Kation an das Sauerstoffatom der Amidgruppe koordinieren kann und somit eine verbrückende Einheit zwischen Anion und Amidgruppe bildet [139-141]. Diese verbrückende Funktion der Kationen fördert somit das Einsalzen von PNIPAAm in Wasser, da es die Anbindung von Wassermolekülen an die Amidgruppe stabilisiert. Das Kation koordiniert das Sauerstoffatom der Amidgruppe hierbei um so stärker, je schwächer die Anion-Kation-Wechselwirkung ist. Es konnte gezeigt werden, dass das Natriumion in NaI stärker verbrückend wirkt, als jenes in NaCl [141].

Diese Ergebnisse stehen dem Fall A laut Cremer und Zhang aus Abbildung 2.19 teilweise widersprüchlich gegenüber, in welchem stattdessen Wassermoleküle an das Sauerstoffatom der Amidgruppe direkt koordinieren. In einer aktuellen Arbeit von Cremer wird dieser Widerspruch erneut herausgearbeitet und gezeigt, dass einwertige Kationen einen extrem schwachen Einfluss auf die Wechselwirkung zwischen den Wassermolekülen und PNIPAAm ausüben [142]. Stattdessen konnte gezeigt werden, dass mehrwertige, insbesondere dreiwertige Kationen einen großen Einfluss auf die Änderung der LCST haben können [142,143].

Seit der Entdeckung des Hofmeister-Effekts von Franz Hofmeister vor mehr als 125 Jahren wurde der spezifische Ioneneffekt vielfach an verschiedenen Systemen, insbesondere PNIPAAm untersucht. Bis heute ist der molekulare Mechanismus des Hofmeister-Effekts nicht vollständig geklärt und Gegenstand aktueller Forschung. In Kapitel 4.4.1 werden die Ergebnisse dieser Arbeit zum Hofmeister-Effekt auf die Thermodynamik und Kinetik von PNIPAAm im Kontext der zuvor erläuterten Fälle diskutiert.

2.2.5. Wechselwirkungen mit Lösungsmittelgemischen

Auch Gemische aus verschiedenen Lösungsmitteln haben einen großen Einfluss auf das kritische Lösungsverhalten von thermoresponsiven Polymeren. In den 90er Jahren wurde der Einfluss weiterer organischer Lösungsmittelspezies auf das System PNIPAAm/Wasser untersucht [144-147].

Für die untersuchten PNIPAAm-Gele in Wasser konnte gezeigt werden, dass das Hinzufügen eines organischen Lösungsmittels, wie beispielsweise Methanol, Tetrahydrofuran oder Aceton, zunächst zu einer Absenkung der LCST führt. PNIPAAm wird somit trotz der Zugabe eines zweiten guten Lösungsmittels zunächst unlöslicher. In der englischsprachigen Literatur wird dieser Effekt daher auch als cononsolvency bezeichnet [144]. Dieser Effekt kann je nach verwendetem Lösungsmittel und Mischungsverhältnis sehr groß sein. Beispielsweise führt die Verwendung eines 1:1 Wasser/Methanol-Gemisches dazu, dass die LCST von PNIPAAm von 32 °C (in reinem Wasser) auf -5 °C herabgesenkt wird [144,147]. Das weitere Anreichern mit der zweiten Lösungsmittelkomponente führt jedoch dazu, dass die LCST von PNIPAAm wieder zunimmt. In reinen organischen Lösungsmitteln verschwindet die kritische Lösungstemperatur dann, da PNIPAAm mit diesen Systemen vollständig mischbar ist. Für solche Dreistoffsysteme ergeben sich somit komplexe Mischungssituationen, die durch ternäre Phasendiagramme beschrieben werden [148,149]. Insbesondere für das ternäre System PNIPAAm/Wasser/Methanol wurde im letzten Jahrzehnt versucht, ein molekulares Verständnis für die Ursache hierfür zu finden. Verschiedene Arbeiten konzentrierten sich zunächst auf die Effekte, welche die beiden Lösungsmittelkomponenten untereinander ausüben. Es konnte bereits gezeigt werden, dass ein Gemisch aus Methanol und Wasser gemeinsame Lösungsmittelaggregate bildet [150]. Wu et al. zeigen das PNIPAAm schlechter in solchen Lösungsmittelaggregaten löslich ist, als in den Lösungsmitteln selbst und fassen zusammen, dass eine Mischung aus zwei guten Lösungsmitteln zu einem schlechten Lösungsmittel führen kann [151]. Arbeiten von Richter et al. liefern erste molekulare Erklärungsansätze auf experimenteller Basis [152], welche durch molekulardynamische Simulationen von Hasse et al. bestätigt wurden [153]. In Abbildung 2.23 ist die Anbindung eines Methanolkörns an PNIPAAm gezeigt.

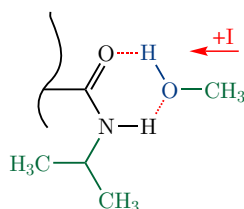


Abbildung 2.22: Direkte Wechselwirkung eines Methanolkörns mit der Amidgruppe von PNIPAAm durch die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen. Durch die zusätzliche Methylgruppe des Methanols nimmt der hydrophobe Charakter von PNIPAAm zu [152].

Die Arbeiten zeigen, dass auch Methanolmoleküle starke Wasserstoffbrückenbindungen mit der Amidgruppe ausbilden und somit einen Konkurrenzprozess zur Bildung von Wasser-PNIPAAm-Wasserstoffbrückenbindungen darstellen. Diese wird zusätzlich durch den positiven induktiven Effekt der Methylgruppe stabilisiert. Die Anbindung von Methanolmolekülen führt dazu, dass PNIPAAm unpolarer wird, da die Methylgruppen der Methanolmoleküle zusätzlich zu den Isopropylgruppen den hydrophoben Charakter von PNIPAAm verstärken. Da der hydrophobe Effekt von PNIPAAm zunimmt, verringert sich die Löslichkeit in Wasser, sodass die LCST abgesenkt wird.

Aktuelle Arbeiten von Tanaka et al. zeigen, dass Methanol bei der Koordination an PNIPAAm ebenfalls kooperative Hydratationseffekte zeigt [154,155]. Dieses Modell wurde bereits in Kapitel 2.2.3.1 am Beispiel des binären Systems PNIPAAm/Wasser erläutert. In Abbildung 2.23 ist die Situation schematisch für den Fall dargestellt, dass Methanol als weitere Lösungsmittelkomponente im System vorliegt. Wird eine Wasserstoffbrückenbindung erfolgreich zwischen einem Methanolmolekül und einer Amidgruppe von PNIPAAm gebildet, ist die Anbindung eines zweiten Methanolmoleküls an einer benachbarten Amidgruppe günstig. Somit bilden sich entlang der Polymerketten sowohl Domänen aus Methanolmolekülen als auch aus Wassermolekülen.

In Kapitel 4.4.2 werden die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zur Untersuchung des Lösungsmiteleinflusses auf die Thermodynamik und Kinetik von PNIPAAm erörtert und im Zusammenhang mit den an dieser Stelle erläuterten Wechselwirkungen diskutiert.

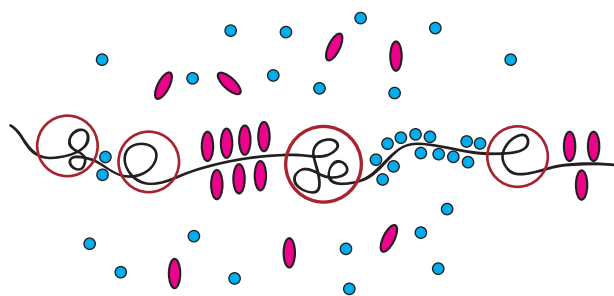


Abbildung 2.23: Konzept der kooperativen Hydratation einer PNIPAAm-Kette für den Fall eines Gemisches aus Wasser (blaue Kreise) und Methanol (magentafarbene Ovale) (nach [154]).

2.2.6. Wechselwirkungen mit Proteinen und Goldnanopartikeln

Die bisherigen beiden Kapitel behandelten die Wechselwirkungen auf Basis von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen kleinen Molekülen oder Ionen mit einer funktionellen Gruppe der Polymerkette. Dies ist bei Wechselwirkungen mit großen Proteinen und Nanopartikeln anders. Diese sind deutlich größer als einzelne funktionelle Gruppen des Polymers und wechselwirken daher mit einem Kollektiv funktioneller Gruppen aus mehreren Polymerketten. Die theoretischen Grundlagen zur Adsorption von großen Partikeln,

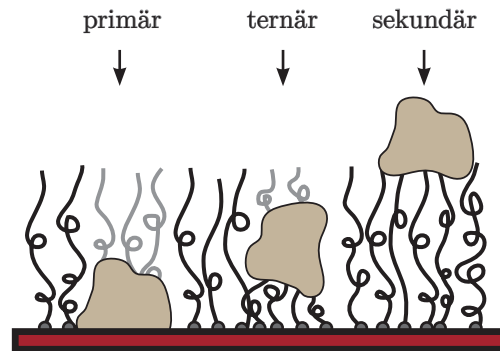


Abbildung 2.24: Schematische Darstellung der drei möglichen Fälle bei einer Proteinadsorption an einer Polymerbürste (nach [158]).

insbesondere Proteinen an Polymerbürsten wurden von Halperin et al. in den letzten zehn Jahren gelegt [156-158]. Danach wird im Allgemeinen zwischen drei verschiedenen Adsorptionsgeometrien differenziert (Abbildung 2.24).

Um einen sekundären Adsorptionsmechanismus handelt es sich, wenn das Protein an der Oberfläche der Polymerbürste anbindet. Dies ist dann der Fall, wenn das Protein sehr groß bzw. die Polymerbürste dicht gepropft ist. In diesem Fall bildet die Polymerbürste ein dichtes Hindernis, welches das Protein nicht durchdringen kann. Ist die Ppropfdichte der Bürste kleiner, kann eine Diffusion des Proteins in die Polymerbürste stattfinden [159]. Von ternärer Adsorption wird gesprochen, wenn das Protein in die Polymerbürste diffundiert und in der Bürste mit den Polymerketten wechselwirkt. Ist im Gegensatz dazu die Affinität des Proteins mit dem Substrat größer, kann dieses auch direkt zur Polymer/Substrat-Grenzfläche diffundieren. In diesem Fall wird von einem primären Adsorptionsmechanismus gesprochen. Die Ppropfdichte der Polymerbürste sowie die Wechselwirkungen zwischen Protein und Polymerbürste oder Substrat bestimmen somit die Adsorptionsgeometrie. Proteine und Goldnanopartikel tragen elektrische Ladungen, sodass insbesondere elektrostatische Wechselwirkungen für die Anbindung eine Rolle spielen.

In Abbildung 2.25 sind die Ladungssituationen für ein Goldnanopartikel (links) und für ein Protein (rechts) gezeigt. Dispergierte Goldnanopartikel zeichnen sich dadurch aus, dass sie kinetisch durch Liganden stabilisiert werden, die eine Agglomeration der Partikel untereinander verhindern sollen [86]. Im Fall der Turkevich-Synthese von Goldnanopartikeln handelt es sich bei dem Liganden um Citrat anionen [160], bei ligandenfreien Partikeln aus der Laserablation nach [161] um einen Natriumphosphatpuffer. Diese negativ geladenen Liganden koordinieren an ungeladenen Goldnanopartikeln und bilden eine elektrochemische Doppelschicht aus, sodass die Goldnanopartikel nach außen negativ geladen sind [86]. In Dispersion sorgt diese Schicht dafür, dass sich die Goldnanopartikel elektrostatisch abstoßen und nicht irreversibel koagulieren können. Eine detaillierte Beschreibung der repulsiven und attraktiven Wechselwirkungsbeiträge liefert hierzu die DLVO-(Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek)-Theorie [86].

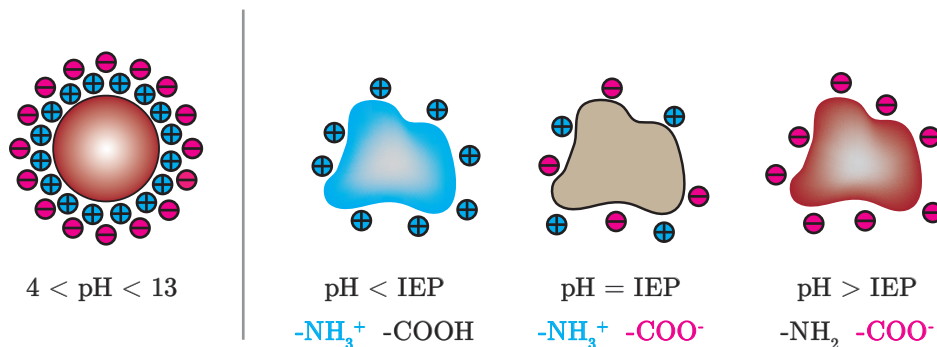


Abbildung 2.25: Links: Nach außen negativ geladenes Goldnanopartikel mit elektrochemischer Doppelschicht. Rechts: Proteine unter dem Einfluss drei verschiedener pH-Werte oberhalb des isoelektrischen Punkts IEP (rot), am IEP (braun) und unterhalb des IEP (blau).

Goldnanopartikeldispersionen weisen zudem ein spezifisches Stabilitätsverhalten als Funktion des pH-Werts auf. Verschiedene Arbeiten zeigen dazu anhand von Zetapotential-Messungen, dass citratstabilisierte Goldnanopartikeldispersionen in einem Bereich von ca. pH 4–13 ein konstant negatives Zetapotential von etwa -20 bis -40 mV besitzen und somit kinetisch stabil sind [163-165]. Unterhalb von ca. pH 4 steigt das Zetapotential auf 0 mV an und es wird eine Agglomeration beobachtet. Niedrige pH-Werte können somit die elektrochemische Doppelschicht zerstören und die Goldnanopartikel destabilisieren.

Proteine hingegen besitzen ein komplexes amphiphiles Verhalten als Funktion des pH-Werts, weil sie terminale Carboxyl- und Aminogruppen besitzen [162]. Am isoelektrischen Punkt (IEP) ist das Protein nach außen elektrisch neutral geladen, da es zu einer Autoprotonierung kommt. Die Aminogruppe fungiert als Lewis-Base und deprotoniert die Carboxylgruppe. Liegt der pH-Wert ober- oder unterhalb des isoelektrischen Punkts, überwiegt der Ladungsbeitrag einer der beiden Gruppen, da die jeweils andere Gruppe neutralisiert wird. Wird der isoelektrische Punkt überschritten, ist das Protein negativ geladen, da im basischen alle Aminogruppen neutralisiert werden und nun der Ladungsbeitrag der Carboxylgruppen die Gesamtladung des Proteins bestimmt.

Verschiedene Arbeiten haben gezeigt, dass PNIPAAm nur schwach mit Proteinen wechselwirkt, da es sich hierbei um ein ungeladenes, proteinresistentes Polymer handelt [24,25]. Leckband et al. berichten über Adsorptionseffekte für dünngepfropfte PNIPAAm-Filme erst nach einer Inkubationszeit von 20 Stunden in einer Albuminlösung bei 37 °C [166]. PDMAEMA hingegen zeigt eine ausgeprägte elektrostatische Selektivität für Proteine, da es ein schwaches Polyelektrolytverhalten besitzt. Arbeiten aus der Gruppe von Tilton et al. konnten am Beispiel des Albumins BSA (Bovines Serumalbumin) starke Adsorptionseffekte an PDMAEMA-Bürsten demonstrieren und zeigen, dass ein BSA Protein etwa 120 DMAEMA Einheiten koordiniert [167].

In den Kapiteln 4.4.3 und 4.5.3 werden die Ergebnisse aus der vorliegenden Arbeit zum Einfluss von Goldnanopartikeln und Proteinen auf das Schaltverhalten von PNIPAAm und PDMAEMA gezeigt.

2.3. Synthese dünner Polymerbürstenfilme

In diesem Kapitel werden die chemischen Grundlagen zur Synthese der verwendeten Substrate erläutert. Mit den Methoden grafting-from und grafting-to stehen zwei etablierte Wege zur Verfügung, um ultradünne Polymerbürstenschichten an eine Oberfläche kovalent zu pflanzen. Dazu ist es notwendig, die Oberfläche zunächst chemisch mit funktionellen Gruppen für diese beiden Methoden zu aktivieren. Organische Monoschichten bieten dabei eine geeignete Plattform, da sie durch Selbstorganisation an der Oberfläche anbinden und terminal funktionelle Gruppen tragen, die weitere chemische Prozessschritte, wie grafting-from und grafting-to ermöglichen.

Beim grafting-to werden Polymerketten direkt an funktionelle Gruppen angebunden. In vielen Fällen ist die Polymerkette dafür terminal mit einer Ankergruppe funktionalisiert, mit welcher die Polymerkette an der organischen Monoschicht angebunden werden kann. Diese Methode zeichnet sich dadurch aus, dass sie experimentell einfach zu realisieren ist. Oft wird das Substrat hierzu lediglich mit einer fertigen Polymerlösung, beispielsweise durch Spincoating, beschichtet. Anschließend erfolgt dann bei höheren Temperaturen in einem Ofen die kovalente Anbindung an das Substrat. Der wesentliche Nachteil dieser Methode ist jedoch, dass Polymerbürsten weder mit großer Schichtdicke, noch mit hoher Pflanzdichte gepflanzt werden können, da die adsorbierten kollabierten Polymerketten untereinander freie Bindungsplätze blockieren. Dieser Effekt wird mit zunehmender Kettenlänge verstärkt.

Im Gegensatz hierzu handelt es sich beim grafting-from um eine experimentell anspruchsvollere Technik. Die Idee besteht darin, die Polymerketten direkt an der Oberfläche kontrolliert als Bürste aufwachsen zu lassen. Hierzu müssen auf der Oberfläche aktive Initiator-moleküle eingeführt werden, die als Kettenstartpunkt fungieren. Diese können typischerweise direkt an eine organische Monoschicht angebunden werden. Die Polymerisation kann dann mit einer Vielzahl von anionischen, kationischen oder radikalischen Polymerisationstechniken erfolgen. Im Gegensatz zum grafting-to können mit grafting-from auch dichtgepflanzte, dicke Polymerbürstenschichten synthetisiert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wird als Methode die Atom-Transfer-Radikalpolymerisation (ATRP) verwendet, bei welcher es sich um eine kontrollierte freie radikalische Polymerisation handelt. Die ATRP bietet eine reproduzierbare Möglichkeit, an einer Substratoberfläche homogene Polymerbürsten mit definierter Dicke und hoher Pflanzdichte zu synthetisieren. Gleichzeitig zeichnen sich diese Polymerbürsten durch eine niedrige Molmassenverteilung aus. So werden für diese Arbeiten durch die Wahl verschiedener ATRP-Systeme thermoresponsive Polymerbürsten mit verschiedenen Schichtdicken und

Pfropfdichten realisiert (siehe Anhang 6.1). In Abbildung 2.26 sind die in dieser Arbeit verwendeten wesentlichen Schritte zur Synthese von ultradünnen Polymerbürstenfilmen schematisch zusammengefasst, welche in den folgenden vier Teilkapiteln im Detail erklärt werden.

Im ersten Teilkapitel 2.3.1 wird die Herstellung und die Reinigung des verwendeten Trägersubstrats erläutert. Hierbei handelt es sich um ein Multischichtsystem aus Glas/Titan/Silicium. Dieses wird mittels Physikalischer Gasphasenabscheidung PVD hergestellt und in einem Niederdrucksauerstoffplasma gereinigt. In Teilkapitel 2.3.2 wird dann die chemische Aktivierung der Oberfläche mittels der Anbindung selbstorganisierender organischer Siloxanmonoschichten diskutiert. Hier wird das Silan APS (3-Aminopropyltrimethoxysilan) verwendet. In Kapitel 2.3.3 wird anschließend die Funktionalisierung der APS-Monoschicht mit ATRP-aktiven oder ATRP-inaktiven Molekülen erläutert. Die ATRP-aktive Molekülspezies bildet den Startpunkt für den Aufbau der Polymerbürsten. In Kapitel 2.3.4 erfolgen hierzu abschließend die theoretischen Grundlagen zur Oberflächenpolymerisation mittels ATRP. Hier wird die Synthese der thermoresponsiven Polymerbürsten PNIPAAm und PDMAEMA unter Verwendung verschiedener ATRP-Systeme zusammengefasst.

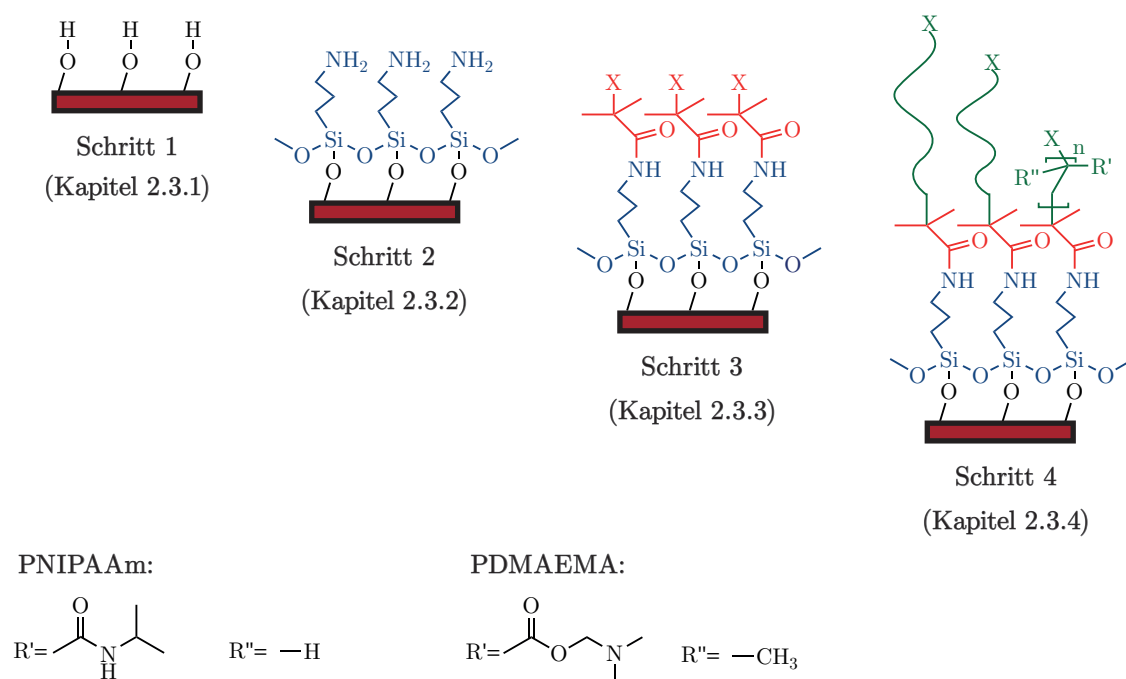


Abbildung 2.26: Übersicht über die Prozessschritte vom Trägersubstrat (1) bis hin zu thermoresponsiven Polymerbürstenfilmen (4). Die verschiedenen Farben veranschaulichen die jeweilige Molekülschicht, die mit jedem Prozess hinzukommt. Schwarz: Silanolgruppen der Siliciumschicht des Trägersubstrats. Blau: Angebundene organische Monoschicht aus APS. Rot: Angebundene Initiatorschicht mit terminalem Halogenatom X. Grün: Polymerbürstenfilm mit den Resten R' und R'' für PNIPAAm oder PDMAEMA (siehe oben).

2.3.1. Aufbau des Trägersubstrats

Als Trägersubstrat dient ein Multischichtsystem, dass aus einem Glasträger, einer Titanschicht und einer Siliciumschicht aufgebaut ist (Abbildung 2.27). Beide Schichten besitzen jeweils eine Dicke von 150 nm und sind somit deutlich dünner als der Glasträger, welcher eine Dicke von 1.5 mm aufweist.

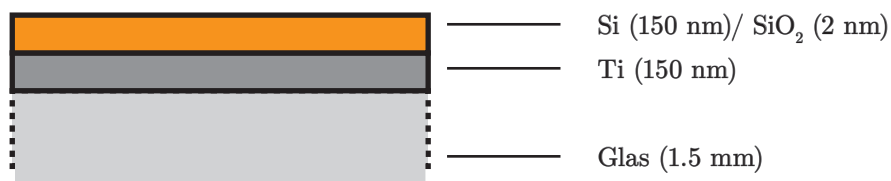


Abbildung 2.27: Schematische Darstellung des verwendeten Substratsystems bestehend aus einem Glasträger (grau), auf dem eine Titanschicht (dunkelgrau) und eine Siliciumschicht (orange) aufgebracht sind.

Dieses Kapitel beschäftigt sich im Folgenden mit den Grundlagen zur Herstellung und Reinigung des Trägersubstrats. Die Erläuterung der Funktionen erfolgt in Kapitel 2.4.3. Für die Herstellung eines solchen Multischichtsystems eignet sich die Methode der Physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD) [168]. Hierzu wird das zu beschichtende Material Glas und das Beschichtungsmaterial (Target), also ein Silicium- und ein Titanblock in einer evakuierten Kammer eingeschleust. Anschließend wird das Beschichtungsmaterial mit einer geeigneten Methode verdampft. Typische Verfahren sind hierbei das thermische Verdampfen und das Lichtbogenverdampfen. Der Materialdampf breitet sich in der Kammer aus und scheidet sich auf dem Substrat bei Kontakt ab. Das Wachstum der Schichtdicke kann durch den Dampfdruck des Targetmaterials eingestellt werden und mittels einer Quarzmikrowaage überprüft werden. Sobald das Silicium/Titan/Glas-Schichtsystem die Vakuumkammer verlässt und an Luft gelangt, bildet sich an der Siliciumoberfläche zusätzlich ein dünner Siliciumdioxidfilm (natives Oxid) mit einer Schichtdicke von etwa 1–2 nm. Dieser Oxidfilm wird benötigt, um organische Monoschichten an der Oberfläche anzubinden.

Für diese Anbindung der organischen Monoschichten muss die Oberfläche zunächst vollständig von organischen Verunreinigungen gereinigt werden und die Silanolgruppendifichte in der nativen Oxidschicht erhöht werden. Grundsätzlich stehen hierzu nasschemische Reinigungsverfahren (z. B. oxidierende Säuren) oder sog. trockene Reinigungsverfahren (z. B. Plasmaverfahren) zur Verfügung [169]. Auf das gebräuchliche nasschemische Reinigungsverfahren mit siedender Peroxomonoschwefelsäure (Carosche Säure) wird in dieser Arbeit verzichtet, da eine Behandlung der Schichtsysteme aufgrund der Substrat/Film/Film

Eigenspannungen zum Abplatzen der Schichten führen kann [170]. Stattdessen eignet sich für die Behandlung empfindlicher Multischichtsysteme besonders das kapazitiv gekoppelte Niederdruckplasmaverfahren. Dieses stellt eine schonende und effektive Methode dar, um die Substratoberfläche zu reinigen [169,171].

Im Rahmen dieser Arbeit wird für die Reinigung der Siliciooberflächen ein Sauerstoffplasma verwendet. Organische Verbindungen reagieren in diesem oxidierenden Plasma vor allem über radikalische Mechanismen mit atomarem Sauerstoff zu Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasserdampf ab. Die Bildung einzelner Sauerstoffatome erfolgt im Plasma durch eine Vielzahl von Reaktionspfaden. Die oxidierende Wirkung des Sauerstoffplasmas führt ferner zu einer Erhöhung der Silanolgruppendichte [169,172].

Die gereinigte und mit Silanolgruppen angereicherte native Oxidschicht ermöglicht die Funktionalisierung mit Alkylsilanen, um so weitere chemische Reaktionsschritte an der Oberfläche durchführen zu können. Dieser Prozess wird im folgenden Kapitel erläutert.

2.3.2. Organische Monoschichten

Selbstorganisierende organische Monoschichten (eng. self-assembled monolayer, SAM) sind geordnete, monomolekulare Schichten auf einer festen Oberfläche, die spontan durch einen Prozess der Selbstorganisation gebildet werden [173]. In Abbildung 2.28 ist der Aufbau einer organischen Monoschicht schematisch skizziert. Moleküle, die eine solche organische Monoschicht bilden, sind insbesondere langkettige amphiphile Moleküle. Diese bestehen im Wesentlichen aus drei funktionellen Bestandteilen [174,175].

Die Kopfgruppe dient als Bindeglied zwischen der Substratoberfläche und dem Molekülgerüst. Die Anbindung erfolgt dabei auf Basis von kovalenten oder ionischen Bindungen mit Bindungsenergien von bis zu 450 kJ/mol [176]. Das Molekülgerüst besteht im einfachsten Fall aus einer Alkylkette und dient zur Stabilisierung und Packung der Monoschicht. Zwischen den Alkylketten führen Van-der-Waals Wechselwirkungen dazu, dass die Monoschicht eine geordnete und dicht gepackte Struktur aufweist. Die Stabilität der Monoschicht nimmt dabei mit der Länge der Alkylkette zu und durchläuft ein Optimum bei einer Kettenlänge von 16–18 Kohlenstoffatomen [177,178]. Die Endgruppe bestimmt die Oberflächeneigenschaften der organischen Monoschicht. Durch die Wahl der Endgruppe können beispielsweise Reibungs- und Benetzungsverhalten der Oberfläche gezielt eingestellt werden [179,180].

Zu den meist untersuchtesten SAMs gehören Monoschichten aus Alkylthiolen auf Goldoberflächen sowie Alkylsilane auf oxidierten Siliciooberflächen. Diese zeichnen sich im Allgemeinen durch eine gute mechanische, chemische und thermische Stabilität aus [181,182]. In dieser Arbeit wird auf der oxidierten Siliciooberfläche des zuvor diskutierten Trägersubstrats eine organische Alkylsiloxanmonoschicht aus APS (3-Aminopropyltrimethoxysilan) hergestellt. Die Verwendung des Moleküls APS bietet zwei weitere wesentliche Vorteile für diese Arbeit.

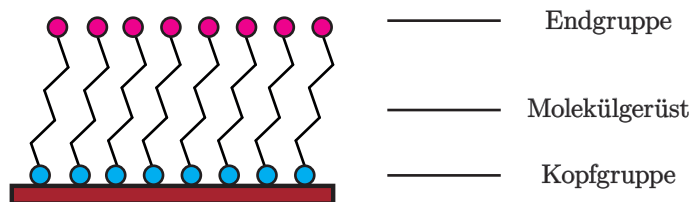


Abbildung 2.28: Schematischer Aufbau einer organischen Monoschicht. Farblich gekennzeichnet sind die Kopfgruppe (blau) und die Endgruppe (magenta-farben) (nach [175]).

In Hinsicht auf die mechanische Empfindlichkeit der verwendeten Glas/Titan/Silicium-Multischichtsysteme, sind kurz-kettige Alkylsilane wie APS besonders zur Funktionalisierung der Oberfläche geeignet, da diese schonend aus der Gasphase heraus organische Monoschichten auf der Substratoberfläche bilden. Somit kann eine nasschemische Prozedur umgangen werden, welche zum Ablösen der dünnen Silicium oder Titanschichten führen kann. Zum anderen ist APS terminal aminofunktionalisiert und bietet damit einen direkten Zugang für die kovalente Anbindung der ATRP-Initiatormoleküle. Somit sind auch weitere Prozessschritte zur Aminofunktionalisierung nicht erforderlich.

Grundsätzlich besitzt APS auch Nachteile gegenüber länger-kettigen Alkylsilanen. So weisen APS-Monoschichten einen vergleichsweise geringen Ordnungsgrad auf, da das Kohlenstoffgerüst nur aus drei Kohlenstoffatomen besteht. Außerdem kann APS auch Multischichten an der Oberfläche bilden. Diese Aspekte stellen jedoch im Rahmen dieser Arbeit kein kritisches Problem dar, weil APS lediglich als Ankerpunkt für die folgende Anbindung des ATRP-Initiators und das anschließende das Wachstum der Polymerbürste benötigt wird. Für diese Anwendung werden somit keine hochgeordnete Monoschichten benötigt.

In Abbildung 2.29 ist der Reaktionsmechanismus am Beispiel der Anbindung von APS auf einer oxidierten Siliciumoberfläche schematisch gezeigt [183]. Die Bildung der organischen Monoschicht erfolgt dabei vereinfacht in drei Teilschritten. Zunächst erfolgt die Hydrolysierung der Silankopfgruppe des APS durch Wasser zum Silanol (I). Dies erfolgt unmittelbar an der Oberfläche, da bei Atmosphärenbedingungen immer ein dünner Wasserfilm auf der Oberfläche physisorbiert ist. Die gebildeten Silanole physisorbieren an der Oberfläche über die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen mit den Silanolgruppen des nativen Oxidfilms der Siliciumoberfläche (II). Schließlich erfolgt unter Abspaltung von Wasser die Polykondensation zu einem Polysiloxannetzwerk (III). Die Monoschicht ist dann kovalent mit der Substratoberfläche verknüpft.

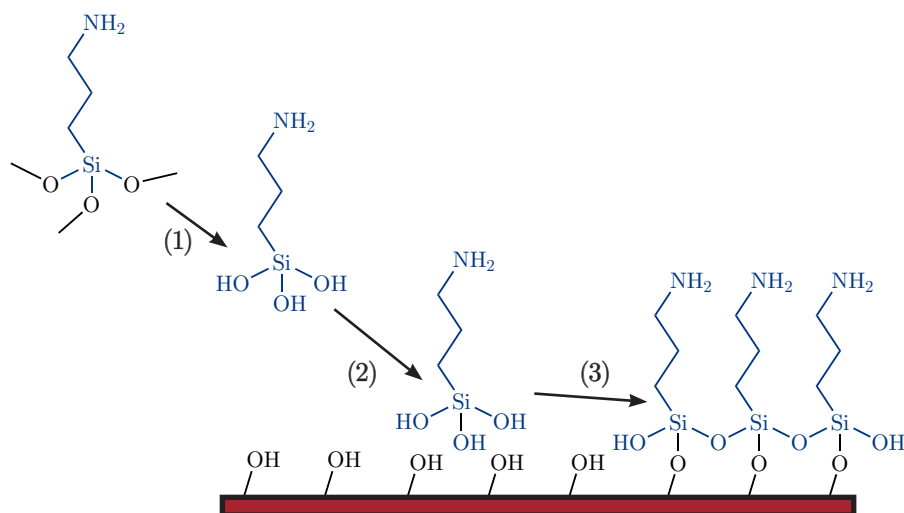


Abbildung 2.29: Vereinfachter dreistufiger Reaktionsmechanismus zur Bildung einer APS-Monoschicht. (1) Hydrolyse der Kopfgruppe, (2) Physisorption an der Oberfläche, (3) Chemisorption durch Kondensation von Wasser.

Der detaillierte Mechanismus der Monoschichtbildung ist jedoch komplexer und hängt von verschiedenen experimentellen Parametern, wie beispielsweise der Temperatur, der Hydroxylgruppendichte oder dem Wassergehalt an der Oberfläche ab [184].

Grundsätzlich wird zwischen zwei Wachstumsmodi differenziert. Ein homogenes Wachstum liegt dann vor, wenn der Adsorptionsprozess der Moleküle statistisch zufällig an der Oberfläche erfolgt. In diesem Fall nimmt der Bedeckungsgrad der Monoschicht gleichmäßig mit der weiteren Adsorption von Molekülen zu.

Im Gegensatz dazu wird ein Inselwachstum beobachtet, wenn Moleküle bereits vor der Adsorption an der Oberfläche in der Gasphase hydrolysieren und geordnete Domänen bilden. Diese größeren Einheiten können dann in Form von Inseln an der Oberfläche immobilisieren [174,182,185]. Für diesen Fall liegt ein sprunghafter Anstieg des Bedeckungsgrads vor.

2.3.3. Initiatorimmobilisierung

Für die Polymerisation der Oberfläche mittels ATRP muss an der Oberfläche zunächst eine Initiator Komponente eingeführt werden [186,187]. Hierbei handelt es sich meistens um Derivate der Säurebromide oder -chloride, die aufgrund ihrer hohen Reaktivität vollständig mit allen terminalen Aminogruppen der organischen Monoschicht abreagieren. Initiatoren tragen ein terminales Halogenatom, an welchem die ATRP gestartet werden kann. In dieser Arbeit wird α -Br (α -Bromoisobutyrylbromid) als Initiator verwendet, welches ein für die ATRP notwendiges Bromatom besitzt. In Abbildung 2.30 (oben) ist das Reaktionsschema der Immobilisierung dieses Initiators am Beispiel von APS abgebildet. Die Reaktion verläuft basenkatalysiert über einen nukleophilen Additionsmechanismus, welcher unter Verwendung des Katalysators DMAP (4-(Dimethylamino)-pyridin) beschleunigt wird.

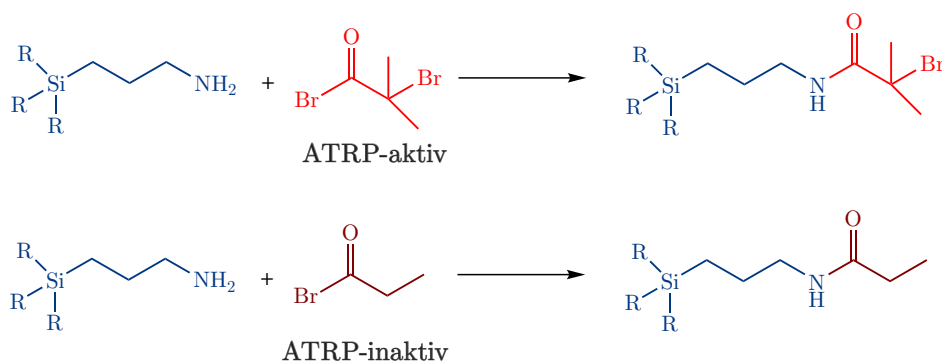


Abbildung 2.30: Reaktionsschema zur Initiatorimmobilisierung an einer APS-Monoschicht. Oben: Verwendung des aktiven Initiators α -Bromoisobutyrylbromid. Unten: ATRP-inaktives Propionylbromid zur Reduktion der Pfropfdichte. R: Siloxangruppen.

Die Kopplungsreaktion bei der Initiatorimmobilisierung kann auch verwendet werden, um die Pfropfdichte der Polymerbürste gezielt zu reduzieren. Hierzu wird anstelle des reinen aktiven Initiators ein Gemisch aus Initiator und einer chemisch ähnlichen, aber ATRP inaktiven Molekülspezies genutzt. Diese fungiert anschaulich als Blindstopfen, da sie mit gleicher Reaktivität Adsorptionsplätze besetzt, jedoch wegen der terminalen Alkylgruppe nicht für die ATRP genutzt werden kann. Verschiedene Arbeiten konnten bereits zeigen, dass eine gezielte Mischung aus einer ATRP-aktiven und ATRP-inaktiven Molekülspezies einen direkter Zugang bietet, die Pfropfdichte an der Oberfläche kontrolliert zu reduzieren [188,189]. Dazu wird als ATRP-inaktive Komponente Propionylbromid verwendet. In Anhang 6.1.3 wird hierzu mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie XPS gezeigt, dass das Mischungsverhältnis beider Komponenten in der Reaktionslösung tatsächlich auch der Zusammensetzung auf der Oberfläche entspricht.

2.3.4. ATRP

Die ATRP (Atom-Transfer-Radikalpolymerisation) ist eine kontrollierte freie radikalische Polymerisation und wird in die Familie der lebenden Polymerisationstechniken eingeordnet [186,187]. Der Begriff der lebenden Polymerisation (eng. living polymerization) wurde bereits Mitte der 60er Jahre von Szwarc et al. zunächst für die anionische Polymerisation geprägt und beschreibt Systeme, bei denen weder Kettenabbruchreaktionen noch Kettenübertragungsreaktionen statt finden können [190,191]. Lebende Polymerisationstechniken auf Basis der kontrollierten radikalischen Polymerisation wurden Mitte der 90er Jahre, insbesondere in den Gruppen um Matyjaszewski und Sawamoto entwickelt [18,19]. Mit der ATRP können an einer Substratoberfläche Polymerbürsten mit kontrolliertem und homogenem Kettenwachstum und niedriger Molmassenverteilung realisiert werden. Das Prinzip beruht auf dem dynamischen Gleichgewicht zwischen einer aktiven bzw. lebenden Spezies und einer schlafenden Spezies. Der allgemeine Mechanismus ist in Abbildung 2.31 dargestellt.

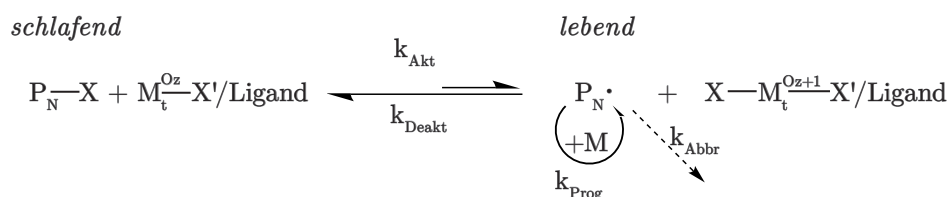


Abbildung 2.31: Konzept der ATRP [187]. Die schlafende Spezies steht im thermodynamischen Gleichgewicht mit der aktiven Spezies. P_N : ATRP-Initiator oder fortgeschrittene Polymerkette. X, X' : Halogenatome. M_i : Übergangsmetall mit der Oxidationszahl Oz . M : Monomereinheit. k : Geschwindigkeitskonstante des jeweiligen Prozessschrittes.

Bei der schlafenden Spezies P_N-X handelt es sich um eine Alkylhalogenidverbindung. Im ersten Polymerisationsschritt entspricht diese dem aktiven ATRP-Initiator und in den weiteren Schritten einem beliebigen Kettenende. Durch die homolytische Spaltung kovalenter Kohlenstoffatom-Halogenbindungen, wird die aktive bzw. lebende Spezies P_n^\cdot mit einer Geschwindigkeitskonstante k_{Akt} gebildet. Katalysiert wird dieser Prozess durch ein Übergangsmetallsalz $M_t^{Oz}-X'$, welches mindestens zwei stabile Oxidationsstufen aufweist. Dieses wird durch das gebildete Halogenradikal X^\cdot zu $X-M_t^{Oz+1}-X'$ oxidiert. Die Aufgabe des Liganden ist es, auf der einen Seite das Metallsalz zu komplexieren und so im Lösungsmittel zu lösen. Auf der anderen Seite beeinflusst der Ligand auch das spezifische Redoxpotential des Übergangsmetalls im Komplex und bestimmt somit auch die Gleichgewichtslage der Reaktion. Die lebende Spezies trägt terminal ein Radikal und kann durch radikalische Addition ein weiteres Monomer M mit einer Geschwindigkeitskonstante

k_{Prog} anlagern. Hierbei kann nur diese aktive Spezies ein weiteres Monomer anlagern und dadurch wachsen. Da es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, kann der oxidierte Metallsalzkomplex die aktive Spezies wieder mit der Geschwindigkeitskonstanten k_{Deakt} in die schlafende Spezies überführen. Die Gleichgewichtskonstante der ATRP K_{ATRP} ergibt sich aus dem Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten:

$$K_{\text{ATRP}} = \frac{k_{\text{Akt}}}{k_{\text{Deakt}}} \quad (2.22)$$

Eine kontrollierte Prozessführung der ATRP liegt dann vor, wenn das Gleichgewicht nahezu auf der Seite der schlafenden Spezies gehalten wird. Dies ist der Fall wenn k_{Deakt} deutlicher größer als k_{Akt} ist, d. h. die schlafende Spezies schneller gebildet wird als die lebende. Dann ist die Konzentration der aktiven Radikalzentren sehr klein und somit werden Kettenabbruch- und Transferreaktionen unterdrückt, bzw. die damit einhergehende Geschwindigkeitskonstante k_{Abbr} klein gehalten. Die Geschwindigkeitskonstanten zur Bildung der schlafenden und lebenden Spezies hängen von der Aktivität des Übergangsmetallkomplexes und von der Stabilität der Kohlenstoff-Halogenbindung der schlafenden Spezies ab. Je nach Wahl des Übergangsmetalls, des Liganden sowie der Halogenspezies des Initiators und des Metallsalzes kann das ATRP-Gleichgewicht empfindlich eingestellt werden. Eine weitere Möglichkeit die Reaktion kontrollierter zu führen besteht darin, dem System etwas der Oz+1 oxidierten Metallsalzspezies hinzuzufügen und so das Gleichgewicht aktiv auf die Seite der schlafenden Spezies zu verschieben.

Typisch für eine lebende Polymerisation ist, dass die Zahl der aktiven Radikalzentren konstant bleibt und mit zunehmendem Umsatz weder zu- noch abnimmt. Dies ist auch der Fall, weil die oxidierten Übergangsmetallkomplexe nicht untereinander, sondern nur mit der fortpflanzenden Kette reagieren können. Dies wird auch als Persistent Radical Effect (PRE), bezeichnet, da sich der Übergangsmetallkomplex wie ein persistentes Radikal (lat. persistere: verharren) verhält. Die Wahrscheinlichkeit, dass zwei Polymerketten irreversibel terminieren, hängt von der Kettenlänge ab. Je länger die Ketten wachsen, desto unwahrscheinlicher ist die Reaktion zweier Kettenenden, da die freie Diffusion der Ketten zunehmend erschwert wird. Kommt es jedoch doch zu einer Rekombination zweier Ketten, entstehen zwei oxidierte Übergangsmetallkomplexe im Überschuss, sodass das Gleichgewicht weiter auf die Seite der schlafenden Spezies verschoben wird. Es findet somit eine Selbstregulierung der Reaktion als Funktion der Kettenabbrüche statt.

Die Reaktion kann schließlich gequenchet werden, indem dem System eine große Menge des Oz+1 oxidierten Metallsalzkomplexes hinzu gegeben wird. Dann wird das Gleichgewicht auf die Seite der schlafenden Spezies verschoben und das Kettenwachstum vollständig unterbunden.

2.3.4.1. ATRP-Systeme zur PNIPAAm-Synthese

Für die Synthese von PNIPAAm-Bürsten wurden bereits eine Vielzahl verschiedener Systeme entwickelt und bereits in Arbeiten an planaren Siliciooberflächen [192,193] und in Poren von Kernspurmembranen [38] angewandt. Für die PNIPAAm-Systeme werden in dieser Arbeit zwei ATRP-Systeme verwendet, die sich durch die Wahl des Liganden/Katalysators und des Lösungsmittels unterscheiden. Die allgemeinen Reaktionsschemata sind hierzu in Abbildung 2.32 dargestellt.

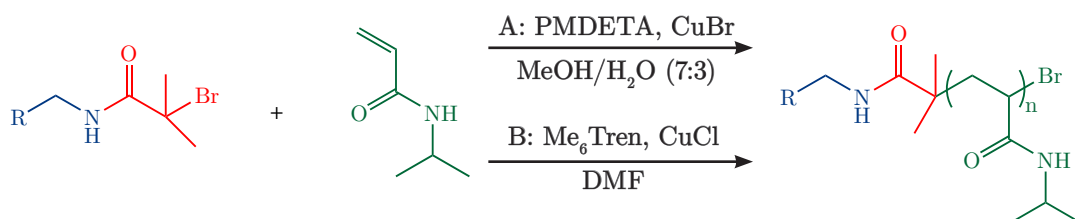


Abbildung 2.32: Reaktionsschemata der ATRP zum Aufbau von PNIPAAm-Bürsten ausgehend von der aktiven Initiatorschicht (siehe Abbildung 2.30). Verwendet werden zwei unterschiedliche Polymerisationssysteme A (PM-System) und B (ME-System).

Im System A wird als Ligand PMDETA (*N,N,N',N'',N''*-Pentamethyldiethylentriamin) in Kombination mit Kupfer(I)bromid im Lösungsmittelgemisch Methanol/Wasser verwendet. Dieses System wird im Folgenden unter der Abkürzung PM geführt. Das System B nutzt Me₆Tren (Tris(2-aminoethyl)amin) in Verbindung mit Kupfer(I)chlorid und DMF als Lösungsmittel und wird mit ME abgekürzt. Die thermodynamischen Gleichgewichte der oxidierten und reduzierten PMDETA/CuBr sowie der Me₆Tren/CuCl Übergangsmetallkomplexe sind in Abbildung 2.33 schematisch gezeigt.

PMDETA und Me₆Tren sind multidentale Chelatliganden, die Kupfer-Amin-Bindungen zwischen dem Kupferzentralatom und den Stickstoffatomen ausbilden. Bei PMDETA handelt es sich um einen tridentalen Liganden, der bevorzugt mit einem Halogenatom einen neutralen Kupferkomplex bildet [194]. Der Ligand Me₆Tren stellt hingegen vier Koordinationsstellen zur Verfügung und bildet einen für tetradentale Liganden typischen kationischen Komplex.

Bei Chelatliganden hängt die Reaktivität des Metallkomplexes von der Anzahl der Koordinationsstellen und vom Koordinationswinkel ab. PMDETA bildet einen aktiven Cu(I)-Komplex, der leicht zu oxidieren ist. Der kationische Me₆Tren/Kupferkomplex ist hingegen schwerer zu oxidieren. Die Geschwindigkeitskonstante für k_{Akt} zur Bildung des oxidierten PMDETA/Kupferkomplexes ist etwa eine Größenordnung größer, als für den oxidierten Me₆Tren/Kupferkomplex [187]. Das Gleichgewicht im PM-System liegt somit stärker auf

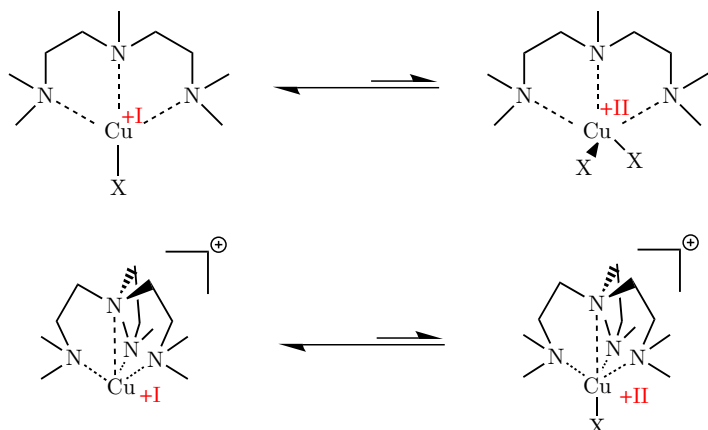


Abbildung 2.33: Übersicht über die beiden verwendeten Ligand/Katalysator Komplexe in ihrer reduzierten (links) und oxidierten (rechts) Form. Oben: PMDETA/CuX mit $X = \text{Br}$. Unten: Me₆Tren/CuX mit $X = \text{Cl}$ bzw. Br.

der Seite der lebenden Spezies. Auch das Lösungsmittel des Systems hat einen signifikanten Einfluss auf die Lage des Gleichgewichts. Protisch polare Lösungsmittel wie Wasser können die Halogenspezies im oxidierten Kupfer(II)komplex zusätzlich solvatisieren und somit eine Dissoziation des Kupfer(II)komplexes induzieren. Das führt dazu, dass mehr lebende Polymerketten im System länger existieren, da die Radikale nicht mit der Halogenspezies rekombinieren [195]. Das Gleichgewicht wird somit auf die Seite der lebenden Spezies verschoben. Diesen Effekt zeigen aprotisch-polare Lösungsmittel wie DMF nicht, da die Halogenspezies nicht solvatisiert wird. Wird beispielsweise das Lösungsmittel Wasser im Vergleich zu Acetonitril verwendet, verschiebt sich das Gleichgewicht der Dissoziation um fünf Größenordnungen auf die Seite der oxidierten Metallkomplexspezies, unabhängig davon welcher Ligand verwendet wird [196].

Somit ergibt sich für das PM-System ein schnelleres, jedoch weniger kontrollierbares Wachstum der einzelnen Polymerketten. Für das ME-System wird ein gleichmäßigeres und kontrollierteres Wachstum erwartet, wobei hier längere Polymerisationszeiten benötigt werden [197].

2.3.4.2. ATRP-Systeme zur PDMAEMA-Synthese

Die Synthese von PDMAEMA-Bürsten erfolgt in dieser Arbeit mit dem ATRP-System 2,2'-Bipyridin/Kupfer(I)chlorid in Methanol/Wasser. Dieses System wurde ebenfalls erfolgreich für die Porenfunktionalisierung von Kernspurmembranen verwendet [198]. In Abbildung 2.34 ist hierzu das allgemeine Reaktionsschema der PDMAEMA-Polymerisation dargestellt. Im Folgenden wird dieses System unter der Abkürzung BIP geführt.

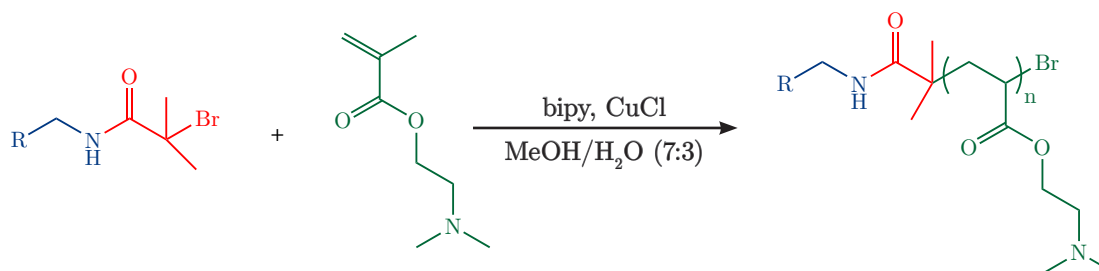


Abbildung 2.34: Reaktionsschema der ATRP zum Aufbau von PDMAEMA-Bürsten ausgehend von der aktiven Initiatorschicht (siehe Abbildung 2.30) mit dem Bipyridin/Kupfer(I) chlorid-System (BIP-System).

Auch Bipyridin eignet sich als ATRP-Ligand um das Metallsalz zu komplexieren. In Abbildung 2.35 ist hierzu das dazugehörige thermodynamische Gleichgewicht zwischen oxidiertem und reduzierter Bipyridin/Kupferspezies schematisch gezeigt.

Bei Bipyridin handelt es sich im Gegensatz zu PMDETA und Me₆Tren um einen bidentalen Liganden, da dieser über zwei Stickstoffatome verfügt. Arbeiten von Matyjaszewski et al. schlagen jedoch einen Mechanismus vor, bei welchem das Kupferatom insgesamt von zwei Bipyridineinheiten komplexiert wird, sodass sich eine tetradentale Bindungssituation ergibt. So bildet sich, wie auch mit dem Liganden Me₆Tren, ein kationischer Übergangsmetallkomplex [199,200].

Bipyridin gehört zu den Liganden, welche den reduzierten Kupfer(I)komplex deutlich stabilisieren und somit das Gleichgewicht der ATRP auf der Seite der schlafenden Spezies halten. Durch die Oxidation des Komplexes, d. h. durch die zusätzliche Anlagerung eines Halogenatoms kommt es dazu, dass die beiden Bipyridineinheiten sterisch näher zusammen rücken, wodurch der oxidierte Kupfer(II)komplex energetisch ungünstiger ist.

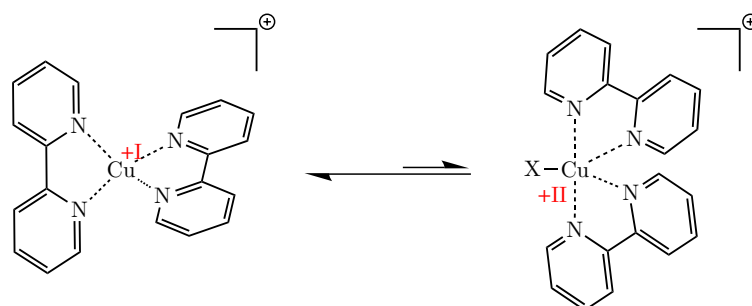


Abbildung 2.35: Bipyridin-Kupferkomplex für die ATRP von PDMAEMA in der reduzierten (links) und oxidierten (rechts) Form. X = Cl bzw. Br (nach [200]).

2.4. Laserverfahren

Laser (eng. light amplification by stimulated emission of radiation) wurden seit ihrer Entdeckung in den 60er Jahren kontinuierlich weiterentwickelt und haben sich insbesondere in der industriellen Materialbearbeitung, Medizin, Forschung und im Alltag etabliert [201,202]. Sie bieten eine Vielfalt an Möglichkeiten beispielsweise als Sinter-, Schneid- oder Beschriftungswerkzeuge, als chirurgische Skalpelle bis hin zu optischen Zeigestöcken, optischen Laufwerken und Laserdruckern. Aufgrund ihrer Leistungsfähigkeit, Präzision und Stabilität können sie auch zur Strukturierung [176,203] sowie für die photothermische Manipulation von thermoresponsiven Polymeren verwendet werden. Verfahren auf Basis von Laserlicht besitzen einzigartige Vorteile [201,202,204]. Sie bieten hohe Bearbeitungsgeschwindigkeiten und zeichnen sich durch eine leichte Handhabbarkeit aus. Da mit elektromagnetischer Strahlung im nahen ultravioletten, im sichtbaren und im infraroten Licht gearbeitet wird, eignen sich diese Verfahren für die Bearbeitung in jedem optisch transparenten Medium. Durch optische Bauteile lässt sich Laserlicht fokussieren, sodass punktuell hohe Leistungsdichten erzeugt und kleine Flächen bearbeitet werden können. Für diese Arbeit wurde eine Methode zur Lasermanipulation ultradünner Polymerbürsten entwickelt. Fokussiertes Laserlicht wird dazu verwendet, photothermisch das Trägersubstrat zu erwärmen und so den Schaltprozess des thermoresponsiven Polymers zu induzieren. In den nachfolgenden Kapiteln werden hierzu die Grundlagen zur Erzeugung und Fokussierung von Laserlicht erläutert. Anschließend wird der photothermische Effekt erläutert. Beides erfolgt im Wesentlichen auf Basis der Quelle [204]. Abschließend wird das Konzept der Lasermanipulation vorgestellt.

2.4.1. Generierung und Fokussierung von Laserstrahlung

Zur Erzeugung von Laserlicht existiert eine Vielzahl von Lasertypen mit unterschiedlichen Bauformen, Wellenlängen, Energien, Strahlgeometrien und Betriebsmodi. Wichtige Laserarten sind Gas-, Farbstoff- und Festkörperlaser. In dieser Arbeit wird ein Laserdioden gepumpter cw-Festkörperlaser (eng. diode pumped solid state, DPSS) verwendet, der kontinuierlich grünes Licht emittiert. Die DPSS-Technik zeichnet sich durch hohe Wirkungsgrade aus, sodass eine kompakte Bauweise möglich ist für welche eine passive Luftkühlung ausreicht. DPSS-Laser bieten eine kostengünstige Möglichkeit kompakte justagefreie Forschungsaufbauten mit geringem apparativen Aufwand zu realisieren. Trotzdem besitzen DPSS-Laser eine gute Strahlqualität und können mit hoher Leistungsstabilität betrieben werden. In den in dieser Arbeit beschriebenen Experimenten

wird Laserlicht mit der Mode TEM_{00} (transversale Grundmode) verwendet. Solche Laserstrahlen zeichnen sich durch ein rotationssymmetrisches gaußförmiges Strahlprofil aus, dessen Intensitätsmaximum I_{Max} in der optischen Achse z liegt. Um das Laserlicht zur lokalen Erwärmung des Substrats zu nutzen, wird dieses mit einer optischen Linse oder einem Objektiv fokussiert. Dieser Prozess ist schematisch in Abbildung 2.36 gezeigt.

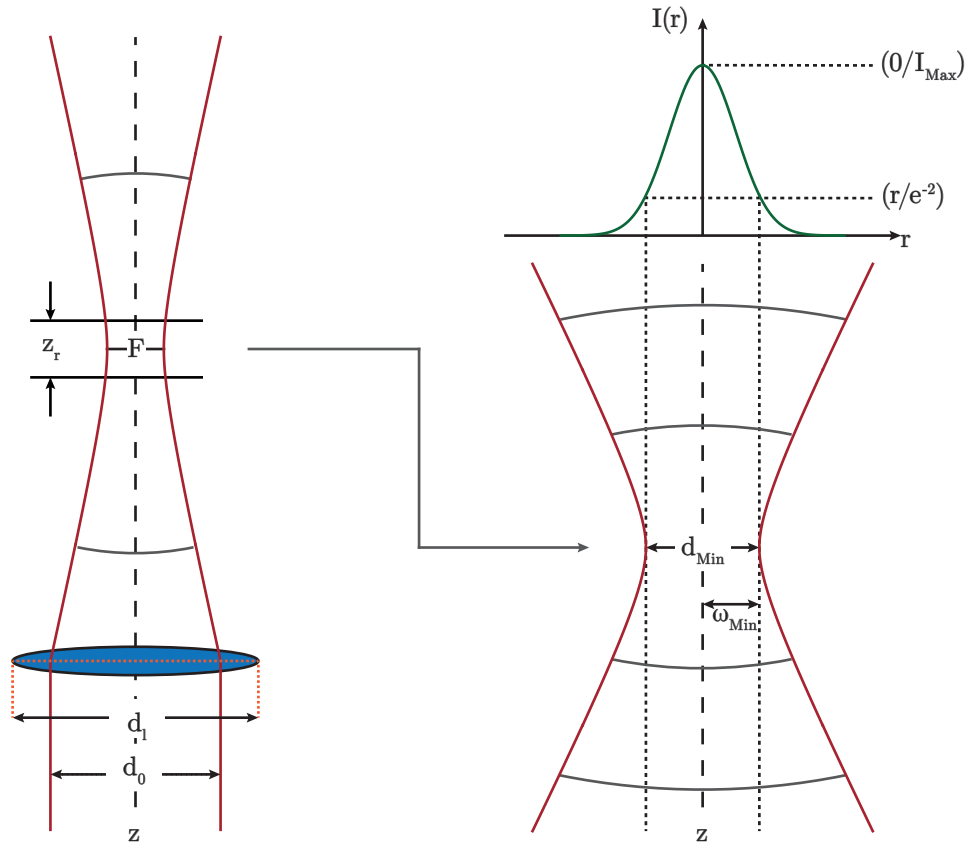


Abbildung 2.36: Links: Fokussierung eines Gauß'schen Strahls. Rechts: Vergrößerte Ansicht der Strahlteile mit dem minimalen $1/e^2$ -Spotdurchmesser d_{Min} im Fokuspunkt F . Rechts oben: Gaußförmiges Intensitätsprofil im Fokus.

Der Fokuspunkt F liegt dann im Zentrum der Strahlteile und ist durch den minimalen beugungslimitierten Spotdurchmesser d_{Min} charakterisiert. Der Abstand zwischen Fokuspunkt F und der Linse entspricht der Brennweite f . Darüber hinaus wird für eine fokussierende Linse auch die numerische Apertur NA angegeben, siehe Gleichung (2.23):

$$NA = n_b \cdot \sin(\alpha_{\text{Linse}}) \quad (2.23)$$

Diese ist eine Funktion des Brechungsindex n_b des Mediums zwischen Linse und Substrat sowie des halben objektivseitigen Öffnungswinkels α_{Linse} .

Die gaußförmige Intensitätsverteilung $I(r)$ im Fokuspunkt F ist ferner durch Gleichung (2.24) gegeben:

$$I(r) = I_{Max} \cdot \exp\left(-\frac{8r^2}{d_{Min}^2}\right) \quad (2.24)$$

Der minimale Spotdurchmesser d_{Min} ist durch den Abstand der beiden Punkte auf der Intensitätsverteilung definiert, an welchem die maximale Intensität I_{Max} auf den Wert $1/e^2$, d. h. auf etwa 13.5 % abfällt. Der minimale Spotradius ω_{Min} entspricht dann dem halben minimalen Spotdurchmesser d_{Min} . Für das Intensitätsmaximum I_{Max} in der optischen Achse z gilt ferner Gleichung (2.25). I_{Max} ist proportional zu der eingestrahnten maximalen Leistung P des Lasers, bezogen auf die kreisförmige Fläche, die durch den minimalen Spotdurchmesser aufgespannt wird. Somit ergibt sich für die Einheit der Intensität W/m^2 .

$$I_{Max} = \frac{8P}{\pi d_{Min}^2} \quad (2.25)$$

Der minimale Spotdurchmesser d_{Min} ergibt sich als Funktion der Wellenlänge des Lichts, der numerischen Apertur und einer Proportionalitätskonstante Λ :

$$d_{Min} = \Lambda \frac{\lambda}{NA} \quad (2.26)$$

Der Laserstrahl lässt sich um so besser fokussieren, je kleiner die Wellenlänge und umso größer die numerische Apertur ist. Grundsätzlich ist es nicht möglich Spotgrößen unterhalb der Wellenlänge des Lichts zu erreichen (Beugungslimit). Die numerische Apertur für ein Objektiv an Luft mit $n_b = 1$ kann in der Praxis den Wert 0.95 annehmen. Mit speziellen Öl- oder Wasserimmersionsobjektiven können aufgrund der größeren Brechungsindizes auch NA-Werte von bis zu 1.5 erreicht werden. In die Proportionalitätskonstante Λ geht die sog. truncation ratio r_t ein [205,206]. Diese ist als das Verhältnis von Strahldurchmesser d_0 des einfallenden Laserstrahls und des Linsendurchmessers d_l definiert und ist ein Maß dafür, wie gut der Laserstrahl die fokussierende Optik ausfüllt. Ist der Durchmesser des Laserstrahls maximal halb so groß wie die Linse, ergibt sich ein Verhältnis von $r_t \leq 0.5$. Für diesen Fall gilt für die Proportionalitätskonstante Λ die Gleichung (2.27):

$$\Lambda_{r_t \leq 0.5} = \frac{2}{\pi r_t} \quad (2.27)$$

Der Wert von Λ kann somit maximal 1.27 betragen. Selbst bei Verwendung von Immersionsobjektiven kann d_{Min} gemäß Gleichung (2.26) kaum kleiner als die Wellenlänge werden.

Das Ziel ist jedoch, die fokussierende Optik mit dem Laserstrahl gut auszufüllen, d. h. eine truncation ratio von $r_t = 1$ zu realisieren. In der Praxis wird der Laserstrahl im Aufbau daher durch ein umgekehrtes Teleskop, einem sog. Beam-Expander aufgeweitet. Für eine truncation ratio im Bereich $r_t > 0.5$ wird die Proportionalitätskonstante Λ als Reihe mit zwei r_t -Gliedern entwickelt. Es gilt Gleichung (2.28):

$$\Lambda_{r_t > 0.5} = \frac{1}{2} \left(1.654 - \frac{0.105}{r_t} + \frac{0.28}{r_t^2} \right) \quad (2.28)$$

Im Fall von $r_t = 1$ ergibt sich somit ein Wert von etwa 0.9. In Verwendung mit Immersionsobjektiven mit $NA = 1.5$ resultiert somit ein minimaler Spotdurchmesser von 0.6λ , also fast der halben Wellenlänge. Auch truncation ratios $r_t > 1$ sind möglich, indem der Laserstrahl über den Durchmesser des Objektiv Eintritts hinaus aufgeweitet wird. Dies führt jedoch aufgrund der Reihenentwicklung nach Gleichung (2.28) nur zu einer marginalen Spotgrößenverbesserung. Stattdessen geht durch das Abschneiden des Strahls Intensität verloren. Das in dieser Arbeit verwendete Objektiv zur Fokussierung besitzt eine numerische Apertur von 0.25. Bei der verwendeten Wellenlänge von 532 nm ist somit ein minimale Spotdurchmesser von etwa $d_{\text{Min}} = 2 \mu\text{m}$ zu erwarten. Der tatsächlich gemessene Spotdurchmesser wird in Kapitel 3.4.4.1 diskutiert.

Neben dem minimalen Spotdurchmesser ist außerdem auch die Schärfe- bzw. Fokustiefe von Bedeutung. Diese gibt die Länge der Strahltaile an und wird in der Praxis durch die Rayleigh-Länge z_r quantifiziert. Diese ist auf der optischen Achse z der Abstand vom Fokuspunkt bis zu dem Punkt, an welchem der Durchmesser gerade um den Faktor $\sqrt{2}$ zunimmt:

$$z_r = \frac{\pi}{4} \frac{d_{\text{Min}}^2}{\lambda} \propto \frac{\lambda}{NA^2} \quad (2.29)$$

Wird der Spotdurchmesser durch die Verwendung von Objektiven mit großen NA optimiert, führt dies auf der anderen Seite dazu, dass die Länge der Strahltaile quadratisch abnimmt. Dies hat beispielsweise Konsequenzen auf die Mikro- und Nanostrukturierung großer Flächen, denn kleine Verkippungen entlang der Substratoberfläche können dann dazu führen, dass die Oberfläche aus dem Fokus gerät. In der Praxis ist daher eine präzise Probenjustage unerlässlich. Für die photothermische Lasermanipulation ist dieser Aspekt jedoch unkritisch, da eine feste Position lokal erwärmt wird.

2.4.2. Photothermischer Effekt

Das fokussierte Laserlicht wird verwendet, um das Substrat lokal zu erwärmen. Hierbei handelt es sich um einen photothermischen Prozess, da elektromagnetische Strahlungsenergie durch die Wechselwirkung mit einem Material in Wärmeenergie umgewandelt wird. Damit dieser Prozess stattfinden kann, muss der Absorptionsgrad des Materials für die eingestrahlte Wellenlänge groß sein. Dieser ist definiert als $A_g = 1 - R_x - T_g$, wobei R_x der Reflexionsgrad und T_g der Transmissionsgrad des Substrats ist. Je weniger Licht vom Substrat somit reflektiert wird, desto größer ist der Anteil des Lichts, welches in das Material eindringt und für den photothermischen Effekt genutzt werden kann. Für Materialien wird dazu der Absorptionskoeffizient α angegeben. Dieser ist der Kehrwert der optischen Eindringtiefe l_a und beschreibt den Abfall der Intensität mit zunehmender Substrattiefe. Metalle wie Aluminium oder Titan besitzen beispielsweise sehr kleine optische Eindringtiefen l_a in der Größenordnung weniger Nanometer [204]. Somit absorbieren auch sehr dünne Filme aus solchen Materialien vollständig das eindringende Licht. Halbleitende Materialien wie beispielsweise Silicium zeigen deutliche größere optische Eindringtiefen. Silicium beispielsweise besitzt bei 532 nm eine Eindringtiefe von etwa 1 μm und ist daher als dünner Film in gewissem Maße transparent [207].

Der Wärmeeintrag durch den Laser führt dazu, dass die Temperatur im Material ansteigt und sich ein stationäres Temperaturprofil einstellt. Zur quantitativen Beschreibung wird eine Wärmeleitungsgleichung verwendet, welche unter anderem bei der Beschreibung photothermischer Prozesse auf Siliciumoberflächen Anwendung findet und ist durch Gleichung (2.30) gegeben:

$$\rho \cdot c_p \frac{\partial T_s}{\partial t} = \nabla (\kappa \nabla T_s) + \dot{Q}_s \quad (2.30)$$

Der gesamten Wärmestrom, der durch ein Einheitsvolumen fließt wird durch das Produkt aus Dichte ρ , der spezifischen Wärmekapazität c_p und der zeitlichen Ableitung der Temperatur $\partial T/\partial t$ gebildet und hat die Einheit W/m^3 . Dieser wird durch zwei Terme bilanziert. Zum einen durch den Gradienten der Wärmediffusion, der sich durch die zweifachen Ortsableitungen der Temperatur beschreiben lässt. Der Wärmetransport erfolgt ausschließlich über thermische Diffusion und keine weiteren Wärmeleitungsprozesse. Die Geschwindigkeit der Wärmediffusion wird durch die thermische Wärmeleitfähigkeit κ des Substrats bestimmt. Der Wärmeeintrag, den das Laserlicht generiert, wird durch den zusätzlichen Quellterm \dot{Q}_s beschrieben. Dieser ist durch Gleichung (2.31) gegeben und setzt sich aus drei Teilen multiplikativ zusammen:

$$\dot{Q}_s = I(r) \cdot A_g \cdot f(z) \quad (2.31)$$

In den Quellterm \dot{Q}_s geht die gaußförmige radiale Intensitätsverteilung $I(r)$ des Lasers ein. Diese hat die Einheit W/m^2 . Im Zentrum des Laserspots ist die Wärmeentwicklung somit am größten. Der zweite Term ist der bereits eingeführte dimensionslose Absorptionsgrad A_g . Nur Laserlicht, welches auch in das Substrat eindringt, kann in Wärme umgesetzt werden. Der dritte Teil $f(z)$, mit der Einheit $1/m$, beschreibt die Abschwächung des Laserstrahls im Material und die damit verbundene Wärmeerzeugung entweder im tiefer liegenden Volumen (Volumenabsorption) oder an der Oberfläche (Oberflächenabsorption). Ob Volumen- oder Oberflächenabsorption vorliegt, hängt vom Absorptionskoeffizient α ab. Ist α klein und temperaturunabhängig, findet Absorption des Laserlichts im Volumen des Materials statt. In diesem Fall ist f eine Funktion der Materialtiefe z :

$$f(z) = \alpha \exp(-\alpha z) \quad (2.32)$$

Je tiefer das Laserlicht eindringt, desto größer ist die Abschwächung und desto kleiner die Wärmebildung in tieferen Volumenelementen. Diese Abschwächung mit zunehmender Substrattiefe wird durch den exponentiellen Term beschrieben, der mit dem Absorptionskoeffizienten gewichtet wird. Oberflächenabsorption liegt dann vor, wenn $\alpha \rightarrow \infty$ gilt. Dann wird das Licht vollständig an der Oberfläche adsorbiert. Die Funktion $f(z)$ wird durch eine Deltafunktion δ ausgedrückt, siehe Gleichung (2.33):

$$f(z) = \delta = \begin{cases} \alpha, & \text{falls } z = 0 \\ 0, & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.33)$$

Für die Oberflächenkoordinate $z = 0$ besitzt diese Funktion genau den Wert des Absorptionskoeffizienten, für alle anderen Werte ist sie ansonsten Null. Da α in der Praxis keine unendlichen Werte annehmen kann, ist das Modell der Oberflächenabsorption nicht exakt, sondern eine gute Näherung für Systeme mit sehr großem Absorptionskoeffizienten. Wird also vereinfacht angenommen, dass einfallendes Laserlicht vollständig an der Oberfläche absorbiert wird, vereinfacht sich der Quellterm aus Gleichung (2.31) zu (2.34):

$$\dot{Q}_s = \alpha I(r) \quad (2.34)$$

Wird das Substrat photothermisch erwärmt, erfolgt durch den Wärmeeintrag im Bereich des minimalen Spotdurchmessers ein Temperaturanstieg. Das Temperaturprofil an der Oberfläche ist während dieses Prozesses noch instationär, da das Gleichgewicht zwischen Wärmeeintrag und Wärmediffusion noch nicht eingestellt ist. Erst wenn sich die Temperatur an jedem Ort auf dem Substrat zeitlich nicht mehr ändert, somit der Gradient

$\partial T / \partial t = 0$ ist, befindet sich das System im Gleichgewicht und das Temperaturprofil ist stationär. In diesem Fall wird die Wärmediffusion genau durch den Wärmeeintrag ausbalanciert. Quantitativ kann die Zeit τ_D , mit der lateral ein stationäres Temperaturprofil eingestellt wird, auf zwei Wegen bestimmt werden. Für eine einfache Abschätzung kann Gleichung (2.35) verwendet werden, welche τ_D (in Analogie zur Einstein-Smoluchowski-Gleichung (2.21) für Stoffdiffusion) als Funktion der thermischen Diffusivität D und der thermischen Diffusionslänge r beschreibt.

$$\tau_D = \frac{r^2}{4D} \quad (2.35)$$

Die thermische Diffusionslänge r entspricht bei einer radialen Wärmeausbreitung dem Radius bis zur Grenze der Wärmeeinflusszone. Die thermische Diffusivität D setzt sich aus den materialspezifischen Parametern, Dichte ρ , spezifische Wärmekapazität c_p und Wärmeleitfähigkeit κ zusammen (2.36).

$$D = \frac{\kappa}{\rho \cdot c_p} \quad (2.36)$$

Für das stationäre Temperaturprofil können Lösungen berechnet werden, indem die Wärmeleitungsgleichung gelöst wird. Einfache analytische Lösungen können angegeben werden, wenn Oberflächenabsorption angenommen wird, d. h. Gleichung (2.34) als Quellterm verwendet wird. Dann gilt für den radialen Temperaturanstieg $\Delta T_s(r)$ bei $z = 0$ folgende Gleichung (2.37):

$$\Delta T_s(r) = \Delta T_{Max} I_0 \left(\frac{r^2}{\omega_{Min}^2} \right) \exp \left(- \frac{r^2}{\omega_{Min}^2} \right) \quad (2.37)$$

Das Temperaturanstiegsprofil ist eine zusammengesetzte Funktion aus einer Gaußfunktion und einer modifizierten Besselfunktion nullter Ordnung $I_0(x)$. Die Form des Profils wird durch zwei Parameter bestimmt, nämlich zum einen durch den minimalen Spotradius des Lasers ω_{Min} , welcher die Breite des Profils bestimmt. Zum anderen wird die Höhe des Profils bei $r = 0$ durch den maximalen Temperaturanstieg ΔT_{Max} bestimmt und durch Gleichung (2.38) gegeben:

$$\Delta T_{Max} = \frac{A_g P}{\sqrt{\pi \kappa \omega_{Min}}} \quad (2.38)$$

Der maximale Temperaturanstieg ΔT_{Max} ist somit proportional zum Absorptionsgrad A_g und zur Laserleistung P .

Für die Temperaturverteilung $T_s(r)$ an der Oberfläche gilt in einfachster Näherung Gleichung (2.39), wobei T_0 die Umgebungstemperatur des Substrats ist:

$$T_s(r) = T_0 + \Delta T_s(r) \quad (2.39)$$

Diese Gleichung ist eine Näherung und setzt voraus, dass die thermische Leitfähigkeit κ und der Reflexionsgrad R_x temperaturunabhängig sind. Durch eine Kirchhofftransformation kann beispielsweise auch die Temperaturabhängigkeit von κ berücksichtigt werden. Da in dieser Arbeit jedoch nur in einem Temperaturbereich von etwa 25 °C bis maximal 150 °C gearbeitet wird, kann Gleichung (2.39) in guter Näherung angenommen werden.

2.4.3. Photothermische Lasermanipulation

Laser werden bereits seit Jahrzehnten zur optischen Manipulation von kleinen Objekten, wie Partikeln bis hin zu Molekülen und Atomen genutzt. Die bekanntesten Beispiele für solche Methoden sind optische Pinzetten [209] oder die Laserkühlung, wofür 1997 der Nobelpreis für Physik vergeben wurde [210]. Diese Verfahren basieren darauf, dass die Impulseigenschaften der Photonen genutzt werden, um kleine Objekte festzuhalten, zu bewegen oder abzubremesen.

Bei der photothermischen Lasermanipulation wird Laserlicht verwendet, um ein Substrat lokal zu erwärmen und somit gewünschte physikalische Prozesse auszulösen, beispielsweise Schmelzprozesse von Fettsäuren oder Schaltprozesse von thermoresponsiven Polymeren. Hier reichen kleine Leistungen aus, um einen Temperaturanstieg oberhalb des Schmelzpunkts einer Substanz oder der kritischen Lösungstemperatur eines thermoresponsiven Polymers zu realisieren. Abzugrenzen ist die photothermische Lasermanipulation beispielsweise von Methoden zur photothermischen Laserstrukturierung dadurch, dass das System durch den Temperaturanstieg chemisch nicht verändert wird, d. h. keine Zersetzungs- oder Aufbauprozesse induziert werden.

Die Idee der Lasermanipulation von thermoresponsiven Polymeren ist bereits vereinzelt in aktuellen Arbeiten umgesetzt worden, insbesondere im Bereich der Freisetzung von Wirkstoffen. Beispielsweise wurden Laser dazu verwendet, um kubisch geformte Hydrogelkäfige, welche mit einem Wirkstoff gefüllt sind, dynamisch schrumpfen und quellen zu lassen [211]. In einer weiteren Arbeit wurden kubische Nanokäfige aus Gold reversibel geöffnet und geschlossen, deren Wände mit PNIPAAm funktionalisiert sind [212]. In einer anderen Arbeit wurde die laserinduzierte Freisetzung eines Farbstoffs aus einer Polymerschicht demonstriert [213]. Bislang existieren jedoch weder Arbeiten zur dynamischen Lasermanipulation ultradünner Polymerbürstenfilme, noch wurden solche Methoden genutzt, um damit die Kinetik und Thermodynamik von thermoresponsiven Polymeren zu untersuchen.

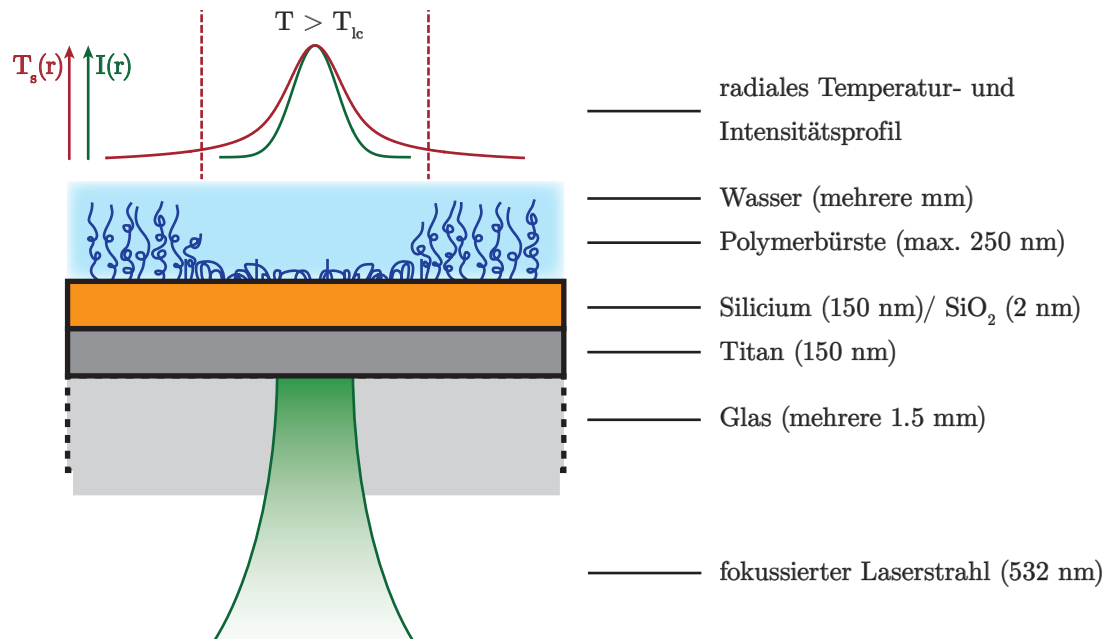


Abbildung 2.37: Konzept zur photothermischen Lasermanipulation von thermoresponsiven Polymerbürsten. Gezeigt ist das verwendete Multischichtsystem Glas/Titan/Silicium, welches mit einem dünnen thermoresponsiven Polymerbürstenfilm (dunkelblau) funktionalisiert ist. Der Laser (grün) erzeugt ein stationäres radiales Temperaturprofil (rot). Im Bereich $T > T_{lc}$ wird das Entquellen der Schicht induziert.

Dabei bieten photothermische Laserverfahren einzigartige Vorteile hierfür. In Abbildung 2.37 ist das Konzept der photothermischen Lasermanipulation schematisch gezeigt. Das bereits erläuterte Substrat besteht aus dem Schichtsystem Glas/Titan/Silicium/Polymerbürsten/Wasser.

Die Wahl der einzelnen Komponenten sowie deren Dimensionierung in diesem Schichtsystem bieten verschiedene Vorteile für die Verwendung in Kombination mit der stroboskopischen Lasermanipulationmethode. Der Glasträger dient zur Stabilisierung des gesamten Substrats und ist durchlässig für das Laserlicht der Wellenlänge 532 nm, welches zur rückseitigen lokalen Erwärmung des Titanfilms genutzt wird. Für die photothermische Erwärmung wird ein rückseitiges Erwärmen gewählt, da so die Oberseite der Oberfläche nahezu frei von Laserlicht bleibt und ohne Übersteuern mit einer Kamera beobachtet werden kann. Außerdem bietet dieses Design praktische Vorteile für die Implementierung in einem Aufricht-Durchlicht-Mikroskop (siehe Kapitel 3.4.1). Aufgrund der Transparenz des Glassubstrats erfolgt die Absorption direkt an der Unterseite des dünnen Titanfilms. Titan eignet sich als dünner Film besonders, um sichtbares Licht zu absorbieren, da es einen sehr hohen Absorptionskoeffizienten aufweist. Bei einer Wellenlänge von $\lambda = 532$ nm beträgt dieser $\alpha = 5.9 \cdot 10^5$ /cm [204]. Dies entspricht einer sehr kleinen optischen Eindringtiefe von $l_a = 17$ nm. Für eine Titanschicht mit einer Schichtdicke von 150 nm beträgt die

berechnete transmittierte Intensität nur noch $1.4 \cdot 10^{-2} \%$ der eingestrahnten Laserintensität. In guter Näherung kann daher davon ausgegangen werden, dass das eingestrahlte Laserlicht in der 150 nm dicken Titanschicht vollständig absorbiert wird.

Zudem fungiert Titan als Haftvermittler zwischen der Glasschicht und dem Siliciumfilm. Da Titan- und Siliciumfilm mit jeweils 150 nm dimensioniert sind, können axiale Temperaturgradienten entlang in beiden Filmen vernachlässigt werden. D. h. der Siliciumfilm wird in guter Näherung das gleiche stationäre Temperaturprofil aufweisen wie der Titanfilm. Entscheidend in Hinsicht auf die Messung der Schaltkinetik ist, dass dieses Temperaturprofil deutlich schneller eingestellt wird, als die Antwortzeit des Polymerfilms. Da die photothermische Erwärmung im mikroskopischen Maßstab erfolgt, ist die thermische Diffusionslänge auch hier im Bereich von Mikrometern. Außerdem kann deshalb die Konvektion des Wassers vernachlässigt werden (siehe Kapitel 6.4.1.1). Mit fokussierter Laserstrahlung (grün) kann so lokal auf sehr kleinen Fläche ein stationäres Temperaturprofil (rot) mit sehr hohen Anstiegszeiten erzeugt werden.

Die Siliciumschicht eignet sich schlechter zur Absorption von grünem Laserlicht, da diese eine Eindringtiefe von bis zu $1 \mu\text{m}$ aufweist. Sie bietet jedoch in zweierlei Hinsicht Vorteile. Zum einen eröffnet die native Siliciumoxidschicht die Möglichkeit eine organische Monoschicht anzubinden. Zum anderen zeigt Silicium typische Verfärbungseffekte, wenn eine semitransparente Schicht, wie beispielsweise ein Polymerfilm oder eine thermische Oxidschicht auf die Oberfläche aufgebracht wird. Der zugrunde liegende Effekt kann in erster Näherung mit einem Zweistrahlinterferenzmodell beschrieben werden [214]. In Abbildung 2.38 ist dieses Konzept schematisch für zwei verschiedene Polymerbürstenschichten dargestellt.

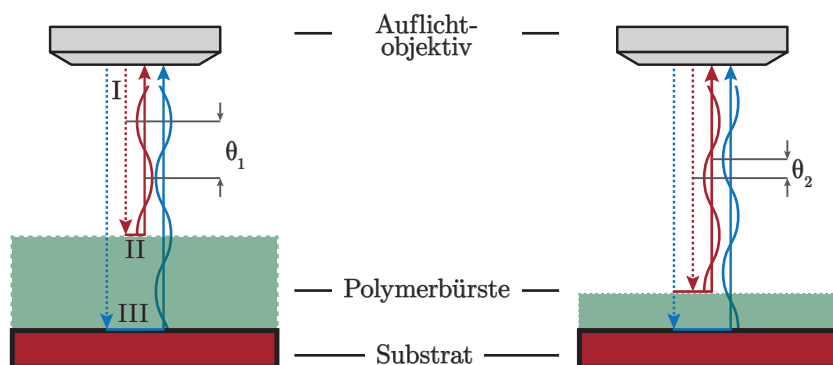


Abbildung 2.38: Konzept der Zweistrahlinterferenz an einer dünnen Polymerbürstenschicht auf einem Siliciumfilm. Gezeigt ist der Gangunterschied der beiden reflektierten Wellen für zwei verschiedene Schichtdicken. Gepunktete Linien: Darstellung der einfallenden Strahlen. Durchgezogene Linien: Darstellung der reflektierten Strahlen. Links: Konstruktive Interferenz der Wellen von (II) und (III). Rechts: Destruktive Interferenz der Wellen von (II) und (III).

Wird in das Schichtsystem ein Lichtstrahl (I) eingestrahlt, wird ein Teil des Lichts direkt an der Oberfläche der Polymerbürste (Strahl II) reflektiert. Der restliche Teil des Lichts wird an der Oberfläche gebrochen, durchdringt die transparente Polymerschicht und wird schließlich an der Substrat/Polymer-Grenzfläche reflektiert (Strahl III). Die Wellen der Strahlen (II) und (III) unterscheiden sich durch einen Phasenwinkel θ_1 , der zum einen von der Schichtdicke abhängt, d. h. dem optischen Weg die das an der Substratoberfläche reflektierte Licht (III) zurücklegt, bis es mit (II) überlagert. Zum anderen hängt der Phasenwinkel θ_1 von der dem Brechungsindex des Mediums ab. Wird das System mit sichtbarem Licht bestrahlt, interferieren bestimmte Wellenlängen konstruktiv, andere wiederum destruktiv, sodass die Oberfläche eine bestimmte Farbe bzw. einen charakteristischen wellenlängenabhängigen Reflexionsgrad $R_x(\lambda)$ aufweist. Im Fall des senkrechten Einfalls ist die konstruktiv und destruktiv interferierende Wellenlänge λ abhängig von der Schichtdicke d und dem Brechungsindex n_b des Mediums:

$$\text{konstruktiv:} \quad \lambda_{konst} = 2 \cdot n_b \cdot d \quad (2.40)$$

$$\text{destruktiv:} \quad \lambda_{dest} = 4 \cdot n_b \cdot d \quad (2.41)$$

Der Brechungsindex von wasserfreiem PNIPAAm im Volumen beträgt $n_b = 1.52$ [215]. Es ist jedoch bekannt, dass PNIPAAm im kollabierten Zustand gebundenes Restwasser mit einem Volumenanteil von 30 % besitzt. Der Brechungsindex von Wasser beträgt $n_b = 1.33$ [216]. Somit kann der effektive Brechungsindex von PNIPAAm unter Berücksichtigung des Restwassergehalts aus den beiden einzelnen Brechungsindizes bestimmt werden und beträgt $n_b = 1.47$ [192,215].

Wird nun die kritische Lösungstemperatur über- bzw. unterschritten und der Phasenübergang induziert, ändert sich die Schichtdicke und der Brechungsindex der thermoresponsiven Polymerbürste. Damit ändert sich der Phasenwinkel mit $\Delta\theta = \theta_2 - \theta_1$, sodass nach dem Phasenübergang andere Wellenlängen konstruktiv und destruktiv interferieren, sodass sich die Farbe bzw. der wellenlängenabhängigen Reflexionsgrad $R_x(\lambda)$ ändert. Diese Änderung wird im Mikroskop mit einer konventionellen CCD-Kamera detektiert. In Anhang 6.3 wird dazu gezeigt, dass das Signal der Kamera ein relatives lineares Maß für die Schichtdicke der Polymerbürste darstellt.

Lichtmikroskopie in Kombination mit einer Kamera eignet sich für die Detektion dieses Effekts in besonderem Maße. Denn es ist eine parallele, verzögerungsfreie Detektionsmethode, die das Schichtsystem nicht beeinflusst.

3. Experimenteller Teil

Dieses Kapitel behandelt die experimentellen Arbeiten, die zur Vorbereitung und Messung der Thermodynamik und Kinetik ultradünner Polymerbürsten durchgeführt wurden. Thematisch wird dieses Kapitel in fünf Teilkapitel eingeteilt. In den ersten Teilkapiteln 3.1, 3.2 und 3.3 wird die Probenpräparation sowie Probenstrukturierung und -charakterisierung erläutert. Dabei wurden die Arbeiten zur Initiatorimmobilisierung und ATRP in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Mathias Ulbricht mit Dr. Sven Frost und Martyna Gajda durchgeführt. Probenstrukturierungsschritte mit der Elektronenstrahlolithografie wurden zusammen mit Andreas Beckel und Dr. Martin Geller aus der Arbeitsgruppe Prof. Dr. Axel Lorke durchgeführt. In Kapitel 3.4 wird der experimentelle Aufbau erläutert und auch auf die Kalibrierung der Baugruppen eingegangen. Im letzten Kapitel 3.5 werden die durchgeführten Experimente beschrieben, in Hinsicht auf stationäre und stroboskopische Laserexperimente sowie stationäre Heiz- und Kühlexperimente.

3.1. Probenpräparation

In diesem Kapitel werden die Synthesevorschriften zur Probenpräparation erläutert. Wie bereits ausgeführt, werden Glassubstrate mit dünnen Silicium/Titan-Schichten als Proben verwendet (Kapitel 2.1). Diese Substrate werden in der Optikwerkstatt der Universität Duisburg-Essen unter Verwendung der PVD im anodischen Lichtbogen bei einem Arbeitsdruck von $< 10^{-4}$ mbar hergestellt. Das Silicium (99.999 %, *Balzers*) wird bei einem Strom von 50 A und Titan (99.9 %) bei 100–120 A verdampft. Das Schichtwachstum wird mit einer Quarzmikrowaage kontrolliert. Die nativen Trägersubstrate besitzen eine Silicium- und Titanschichtdicke von jeweils 150 nm. Als Glassubstrat dient ein kreisförmiges Borkronglas (*BK7, Schott*), das eine Dicke von 1.5 mm und einen Durchmesser von 25 mm aufweist. Ebenfalls wird Quarz (*SQ1, j-plasma GmbH*) mit einer Dicke von 2.5 mm und einem Durchmesser von 25 mm eingesetzt. Der Reflexionsgrad der Glas/Titan-Seite für das BK7-System wird gemessen und beträgt $R_x = 45.1 \% \pm 1.4 \%$.

3.1.1. Probenvorbehandlung

Die mit Silicium beschichteten Substrate werden zur Vorreinigung in Ethanol (p.A., VWR) eingetaucht und maximal fünf Minuten im Ultraschallbad (*Bandelin RK31, Sonorex*) gereinigt. Eine längere Ultraschallbehandlung führt zum sichtbaren Ablösen der Schichten. Die Proben werden anschließend im Argongasstrom (*N50, Air Liquide*) getrocknet. Die Plasmareinigung erfolgt in einer Niederdruckplasmaanlage (*Femto QLS, Diener*). Diese kann halbautomatisch über einen Timer gesteuert werden. Der Generator (*1.81 Typ A, Diener*) besitzt eine Frequenz von 40 kHz und kann mit einer Maximalleistung von 100 W betrieben werden.

Die Reinigung der Trägersubstrate erfolgt im Sauerstoffplasma anhand der vom Hersteller empfohlenen Betriebsparameter [217]. Die Substrate werden auf einen Träger (*1.5.3 Typ C, Diener*) aus Borosilikatglas in der runden Vakuumkammer (*1.4.5 Typ C, Diener*). Die Vakuumkammer wird dann mit einer Drehschieberpumpe (*DUO 2.5 C, Pfeiffer*) evakuiert, bis sich ein Arbeitsdruck von ungefähr 0.2 mbar eingestellt hat. Anschließend wird Sauerstoffgas in die Kammer eingeleitet. Hierzu wird der erforderliche Fluss über ein Nadelventil eingestellt und durch einen Schwebekörper-Durchflussmesser (*Q-Flow 80, Vögtlin*) kontrolliert. Eingestellt wird ein Gasfluss von 9 sccm (Standardkubikzentimeter pro Minute), sodass in der Kammer ein Sauerstoffgasdruck von etwa 0.5 mbar vorliegt. Es wird eine Generatorleistung von 100 W verwendet und eine Plasmabrenndauer von 45 Minuten über einen Timer (*LT4H Panasonic*) eingestellt. Anschließend wird das Plasma mittels eines Tasters gezündet. Nach Ablauf der Prozessdauer werden die Nadelventile wieder geschlossen und die Kammer mit Umgebungsluft belüftet. Die gereinigten Trägersubstrate werden direkt für die Beschichtung mit APS (3-Aminopropylethoxysilan) weiterverwendet.

Die Anbindung von APS (96 %, *ABCR*) erfolgt aus der Gasphase unter Verwendung einer Strömungskammer (Abbildung 3.1). Sie besteht aus drei Kunststoffzylindersegmenten, S1, S2, S3. Das untere Segment (S1) besitzt einen Gaseinlass, welcher mit der Argonquelle verbunden wird. Auf der Bodenmitte wird ein kleines offenes Vorratsgefäß mit 50 µL APS platziert. Das mittlere Segment (S2) ist mit einem Drahtnetz bespannt, auf welchem die zuvor gereinigten Substrate so fixiert werden, dass die zu beschichtende Seite leicht gekippt zur Mitte der Kammer hin ausgerichtet ist. Hierzu dient eine kleine Standhilfe, die mittig auf dem Drahtnetz aufgeklebt wird. Die Proben zeigen somit mit der zu beschichtenden Seite nach unten zum Argongasstrom hin. Das obere Kunststoffsegment (S3) schließt die Kammer und besitzt einen Gasauslass, welcher mit einem Schwebekörper-Durchflussmesser (*Rota Wehr-2*) verbunden ist. Das APS wird mit einem Argongasstrom von 3.1 L/Min angeströmt, sodass sich in der Kammer ein mit APS beladener Argongasstrom bildet. Der mit APS beladene laminare Argongasstrom durchströmt das Drahtnetz, sodass die Substrate mit dem gasförmigen APS in Kontakt kommen. Die Beschichtungszeit beträgt 45 Minuten. Die Proben werden über Nacht an Luft gelagert.

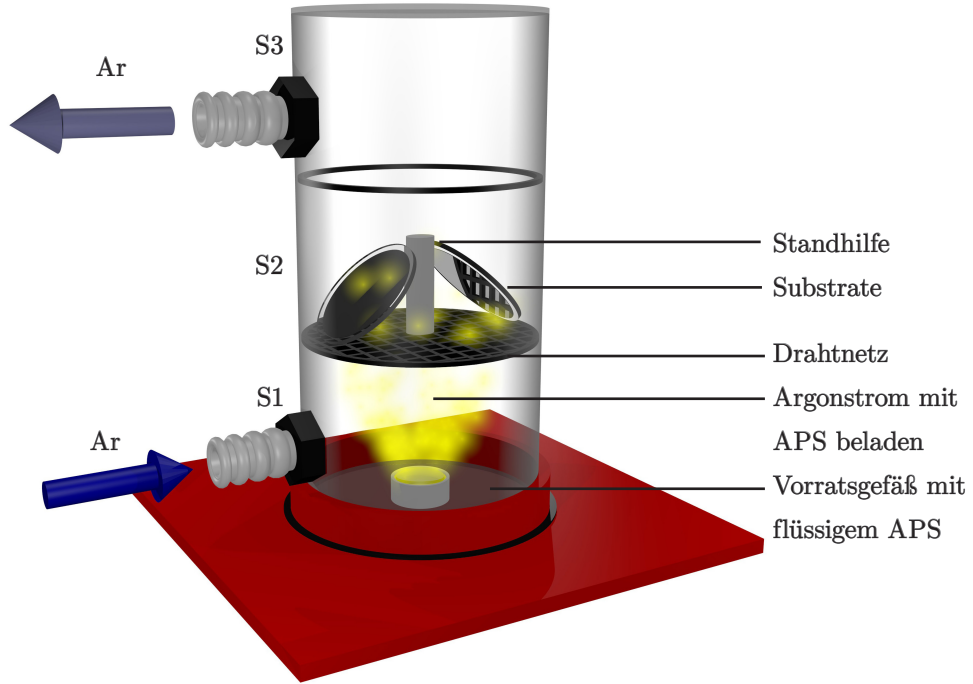


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Strömungskammer für die Gasphasenbeschichtung mit APS. Das Substrat wird auf einem Drahtnetz fixiert und wird von unten mit APS beladenem Argon angeströmt.

Zur Beurteilung der Qualität des Strömungsprofils kann die dimensionslose Reynolds-Zahl Re verwendet werden [218]. Diese beschreibt das Verhältnis aus Trägheits- und Reibungskräften eines strömenden Systems und ist ein Maß dafür, ob laminare oder turbulente Strömung in einer Kammer vorliegt. In Gleichung (3.1) ist die Reynolds-Zahl als Funktion der dynamischen Viskosität η gegeben:

$$Re = \frac{\rho \cdot d_r \cdot \bar{u}}{\eta} \quad (3.1)$$

Die charakteristische Länge d_r entspricht dem Durchmesser der zylindrischen Zelle und beträgt $d_r = 50 \text{ mm}$. Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit \bar{u} ergibt sich aus dem Volumenstrom ($\dot{V} = 3.1 \text{ L/min}$) im Verhältnis zur durchströmten Querschnittsfläche in der Zelle ($0.25 \cdot \pi \cdot d_r^2$) und beträgt 0.026 m/s . Die Reynolds-Zahl wird mit der dynamischen Viskosität und Dichte von Argon abgeschätzt, weil die APS-Konzentration im Vergleich zum Trägergas Argon sehr klein ist und somit die Strömungseigenschaften durch das Argongas bestimmt werden. Bei 300 K und 1 bar ist $\eta = 22.9 \text{ } \mu\text{Pa}\cdot\text{s}$ und $\rho = 1.78 \text{ kg/m}^3$ [216]. Somit resultiert $Re = 102$. In der Literatur wird als kritische Reynolds-Zahl in geraden glattwandigen Rohren $Re_{\text{Krit}} = 2315$ angegeben. Somit ist die berechnete Reynolds-Zahl mehr als eine Größenordnung kleiner, sodass ein laminares Strömungsprofil in der Kammer angenommen werden kann.

3.1.2. Initiatorimmobilisierung

Wie bereits in den Grundlagen theoretisch erläutert, werden verschiedene Reaktionslösungen zur Initiatorimmobilisierung verwendet, um wahlweise eine vollständige Bedeckung mit reinem aktiven Initiator zu erreichen oder durch Gemische aus ATRP-aktiven und inaktiven Molekülen die Pfropfdichte der Oberfläche kontrolliert zu reduzieren.

Als aktiver Initiator dient α -Bromoisobutyrylbromid (98 %, *Sigma-Aldrich*). Als ATRP-inaktive Molekülspezies wird Propionylbromid (98 %, *Sigma-Aldrich*) verwendet. Diese werden in verschiedenen Anteilen zusammen mit 4-(Dimethylamino)-pyridin DMAP (>98 %, *Fluka*) und Triethylamin TEA (99.5 %, *Fluka*) in trockenem Acetonitril (*p.A.*, 99.9 %, *VWR*) vorgelegt. Das Acetonitril wird zuvor mit Borsäureanhydrid (99 %, *Acros Organics*) zwei Stunden unter Rückfluss getrocknet. In Tabelle 3.1 sind die verschiedenen verwendeten Konzentrationen in [mmol/L] zusammengefasst.

Tabelle 3.1: Übersicht über die verwendeten Konzentrationen der ATRP-aktiven und -inaktiven Molekülspezies sowie DMAP und TEA in [mmol/L]. Oben: Standardreaktionslösung für Proben mit 100 % aktivem Initiator. Unten: Gemische verschiedener Zusammensetzungen aus ATRP-aktiver und -inaktiver Spezies.

Bezeichner	α -Br (aktiv)	PrBr (inaktiv)	DMAP	TEA	Farbe der Reaktionslösung
Einzelproben					
100 %	100	0	6.3	150	gelb
Pfropfdichteserie					
100 %	100	0	6.3	150	gelb
50 %	50	50			rot
10 %	10	90			orange
1 %	1	99			orange

Die zuvor erläuterten Reaktionslösungen werden in Kristallisationsschalen präpariert. Je nach Größe der Probensätze werden 50 bis 100 ml Reaktionslösung hergestellt. Anschließend werden die APS-beschichteten Proben in der Kristallisationsschale so platziert, dass diese in die Lösung eintauchen. Die Schale wird mit einem Deckel und Parafilm verschlossen, um die Reaktionslösung vor weiterer Luftfeuchtigkeit von außen zu schützen. Die verschlossene Glasschale wird auf einem Kreisschüttler (*Promax 2020*, *Heidolph*) platziert, welcher auf niedriger Stufe dafür sorgt, dass die Reaktionslösung in Bewegung bleibt. Die Reaktionsdauer beträgt zwei Stunden. Nach Ablauf der Reaktionszeit werden

die Proben aus der Lösung genommen und in einer Waschstraße jeweils zweimal mit Acetonitril (99 %, VWR) und zweimal mit Methanol (*p.A.*, Bernd Kraft) gewaschen und anschließend im Argongasstrom getrocknet.

3.1.3. ATRP

Die Atom-Transfer-Radikalpolymerisation (ATRP) wird in einem 100 ml Dreihalskolben durchgeführt. An den seitlichen Hälsen befinden sich Schraubgewinde. Der Linke wird mit einer gasdichten Schraubkappe verschlossen, während der rechte mit einem Septum versehen wird. Der Kolben wird zunächst mit einer oder zwei Proben über dem oberen Hals bestückt. Die Probenoberseite zeigt dabei nach oben. Anschließend wird der Kolben an eine Schlenk-Line angeschlossen. Mehrere dieser Kolben können zu einer Kaskade zusammen geschaltet werden, sodass in einer Serie mehrere Proben parallel polymerisiert werden. In Abbildung 3.2 ist der Aufbau hierzu schematisch gezeigt.

Die Kolben werden zur Entfernung des Luftsauerstoffs erst mit einer angeschlossenen Membranpumpe (PC511NT, Vacuubrand) auf etwa 7 mbar evakuiert und anschließend mit Argon gespült. Dieser Vorgang wird fünfmal wiederholt, sodass die Reaktion unter Schutzgas durchgeführt werden kann.

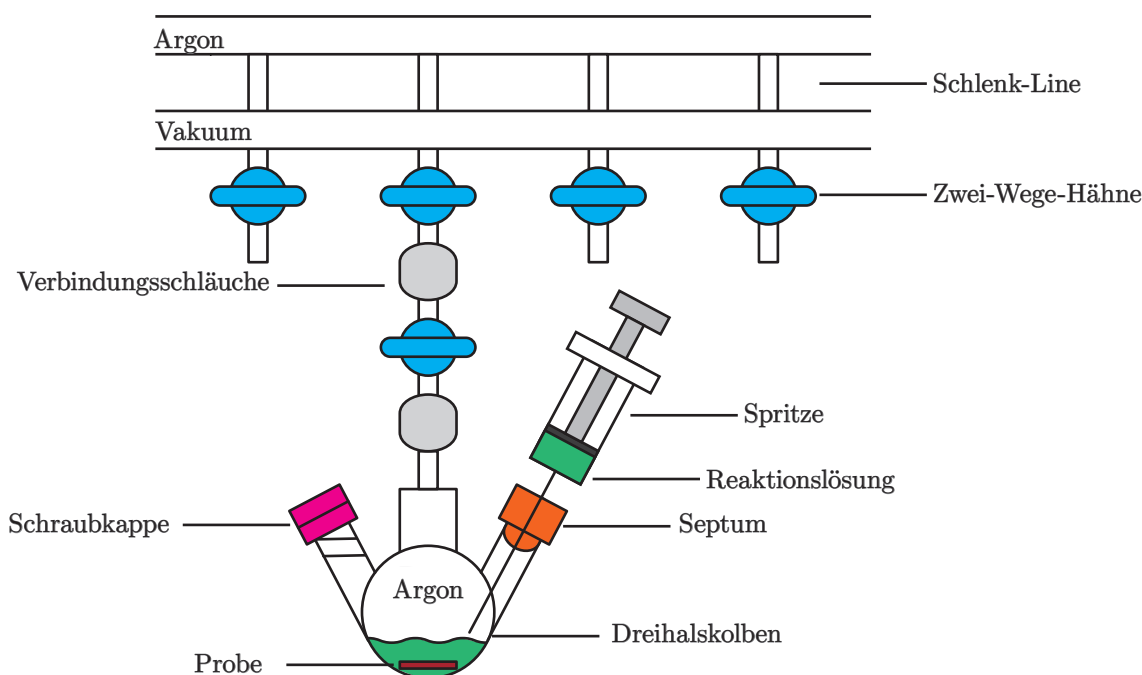


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur ATRP, exemplarisch für einen Kolben. Für den Start der Polymerisation wird die Reaktionslösung durch das Septum in den Kolben auf die Probe gespritzt.

Die für die ATRP notwendige Reaktionslösung wird parallel in einem 100 mL 4-Halskolben mit Septum hergestellt. Für diese wird zunächst das Monomer im Lösungsmittel vorgelegt und 30 Minuten unter starkem Rühren mit Argon ausgegast. Anschließend werden Katalysator und Ligand im Argongegenstrom hinzugegeben und etwa weitere 30 Minuten gerührt, bis der Katalysator vollständig aufgelöst ist. Dieser Vorgang wird durch vorsichtiges Temperieren mit einem warmen Wasserbad beschleunigt. Mit einer 20 mL gasdichten Silikonkolben-Injektionsspritze (*B. Braun Melsungen AG*) werden 10 mL der Reaktionslösung durch das Septum aufgezogen und in den Kolben mit der Probe gespritzt, sodass die Probe vollständig in die Reaktionslösung eintaucht. In der Kaskade wird für jeden Kolben eine neue Spritze verwendet. Die Polymerisationszeit wird mit einer Stoppuhr kontrolliert.

Beendet wird die Polymerisation unter Verwendung einer für das ATRP-System geeigneten Quencherlösung. Diese wird nach Ablauf der vorgegeben Polymerisationszeit mit einer Spritze sofort in den Reaktionskolben eingespritzt. Anschließend wird der Kolben von der Schlenk-Line abgenommen und die Probe in ein Bad aus Methanol (*p.A., Bernd Kraft*) und Wasser (*MilliQ, Millipore*) (MV 7:3) überführt. Darauf wird diese in einer Waschstraße jeweils zweimal mit Methanol/Wasser (7:3) und mit Wasser gespült. Die Proben werden im Argongasstrom getrocknet und an Luft bei Raumtemperatur gelagert. In Anhang 6.1.1 ist eine vollständige tabellarische Übersicht über alle hergestellten Proben gegeben.

Wie bereits in Kapitel 2.3.4 erläutert, werden insgesamt drei Polymerisationssysteme verwendet, um thermoresponsive PNIPAAm- und PDMAEMA-Bürsten an der Oberfläche zu synthetisieren. Im Folgenden wird nun die Arbeitsvorschrift zur Herstellung der einzelnen ATRP-Reaktionslösungen zusammengefasst.

Vor Beginn der ATRP werden die Monomere NIPAAm und DMAEMA zunächst aufgereinigt. Das Monomer NIPAAm enthält das Stabilisierungsreagenz Hydrochinonmethylether MEHQ, welches durch Umkristallisation abgetrennt wird. Hierzu werden 35 g NIPAAm (99 %, *Acros Organics*) in 400 ml n-Hexan (95 %, *Sigma Aldrich*) umkristallisiert und über einen Büchnertrichter abfiltriert. Dieser Vorgang wird ein zweites Mal wiederholt. Das Filtrat wird mit n-Hexan gewaschen und im Vakuum bei Raumtemperatur etwa eine Stunde getrocknet. Das gereinigte NIPAAm wird in einem Kolben unter Argon bei 5 °C gelagert. Typische Ausbeuten dieses Reinigungsschrittes liegen bei 90 %.

Das Monomer DMAEMA (*p.A., PolyScience*) ist bei Raumtemperatur flüssig und wird daher mittels Vakuumdestillation aufgereinigt. Hierzu wird DMAEMA in einem 250 ml Rundkolben vorgelegt. Der Druck der Destillationsapparatur wird mit einer Drehschieberpumpe (*WK1083102, Groschopp Viersen FRG*) auf 5 mbar abgesenkt und das Gemisch vorsichtig in einem Ölbad auf etwa 90 °C erhitzt. Die Kopftemperatur beträgt 65 °C. Nach Abschluss der Destillation wird die Apparatur mit Argon geflutet und das farblose Destillat bei 5 °C unter Argon gelagert.

Tabelle 3.2: Übersicht der verwendeten ATRP-Reaktionslösungen und die konkreten Einwaagen und Volumina für Monomer, Ligand und Katalysator.

Polymer	PNIPAAm	PNIPAAm	PDMAEMA
ATRP-System	NIPAAm PMDETA/Cu(I)Br	NIPAAm Me ₆ Tren/Cu(I)Cl	DMAEMA bipy/Cu(I)Cl
Kürzel	PM	ME	BIP
Lösungsmittel	MeOH/H ₂ O (7:3)	DMF	MeOH/H ₂ O (7:3)
Verhältnis	[120]:[3]:[1]	[120]:[1]:[1]	[120]:[1.5]:[1]
Farbe	gelb, klar	grün, klar	dunkel-braun, trüb
Lösungsmittel	60 ml	60 ml	35 ml
Monomer	24.52 g	24.4 g	16.9 ml
Monomer	3.6 mol/L	3.6 mol/L	3.0 mol/L
Ligand	1222 µL	594 µL	187 mg
Cu(I)X	279 mg	178 mg	80 mg
Cu(II)X	0 mg	0 mg	15 mg

Im Folgenden werden nun die verwendeten Reaktionslösungen erläutert. In Tabelle 3.2 sind die Konzentrationsverhältnisse sowie die Einwaagen für das verwendete Reaktionslösungsvolumen zusammengefasst.

Für die Präparation von PNIPAAm-Bürsten werden die Systeme PM und ME eingesetzt. Für das PE-System wird NIPAAm mit dem Liganden PMDETA (> 99 %, *Acros Organics*) und Kupfer(I)bromid (99.999 %, *Sigma Aldrich*) polymerisiert. Das Lösungsmittel ist ein Gemisch aus Methanol/Wasser im Mischungsverhältnis MV 7:3. Die dazugehörige Quencherlösung besteht aus Kupfer(II)bromid (> 99 %, *Acros Organics*) und PMDETA in Methanol/Wasser. Im ME-System wird der Ligand Me₆Tren und Kupfer(I)chlorid (99.99 %, *Acros Organics*) als Katalysator im Lösungsmittel DMF (> 98 %, *VWR*) verwendet. Das Me₆Tren wird in vorhergehenden Arbeiten mittels der Leuckart-Wallach-Reaktion hergestellt [197].

Für PDMAEMA wird Bipyridin (> 99 %, *Sigma Aldrich*) als Ligand und Kupfer(I)chlorid (99.999 %, *Sigma Aldrich*) als Katalysator verwendet. Als Quencherlösung dient die für das PM-System verwendete Lösung, jedoch mit Kupfer(II)chlorid (99.999 %, *Aldrich*) statt Kupfer(II)bromid.

3.2. Probenstrukturierung

Im Rahmen dieser Arbeit werden verschiedene Strukturierungs- und Charakterisierungsschritte durchgeführt. Die zum Einsatz kommenden Methoden zur Strukturierung sind im Wesentlichen die Laserstrahl- und Elektronenstrahlolithografie. Zur Charakterisierung der Oberfläche wird sowohl die Rasterkraftmikroskopie (AFM) als auch die Lichtmikroskopie (LM) genutzt.

Laserlithografische Verfahren werden verwendet, um mikrostrukturierte Polymerbürsten herzustellen. Dies erfolgt hierbei an zwei verschiedenen Stellen der Prozesskette. Zum einen werden die Trägersubstrate direkt nach der Anbindung von APS strukturiert, um möglichst kleine und definierte Mikrostrukturen zu erzeugen. Hiermit soll der Einfluss von Mikrogrenzen auf das Schaltverhalten von Polymerbürsten untersucht werden. Alle Proben werden zudem am Ende der Polymerisation für eine einfache Schichtdickenbestimmung strukturiert. Hierzu wird die Polymerschicht mittels eines fokussierten Laserstrahls lokal abgetragen, ohne dabei die darunter liegende Silicium- und Titanschicht zu beschädigen. Diese Strukturen sind weniger definiert, eignen sich jedoch hervorragend, um ein Höhenprofil mittels Rasterkraftmikroskopie zu erstellen.

Für die Erzeugung nanostrukturierter Polymerbürsten werden zusätzlich Strukturierungsschritte zwischen APS-Beschichtung und Initiatorimmobilisierung mittels fokussierter Elektronenstrahlen durchgeführt. Die Qualität dieser Prozessschritte wird ebenfalls mittels Rasterkraftmikroskopie untersucht.

3.2.1. Laserstrukturierung

Zur photothermischen Strukturierung wird die Probe in der fokalen Ebene eines fokussierten Laserstrahls bewegt. Verwendet wird ein kombinierter Versuchsaufbau mit zwei unterschiedlichen Lasern verwendet. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 3.2.1 schematisch abgebildet.

Bei dem Laser A handelt es sich um einen diodengepumpten cw-Festkörperlaser (*Ventus, Laserquantum*) mit einer Wellenlänge von 532 nm, welcher eine Maximalleistung von 750 mW ermöglicht. Der Strahldurchmesser beträgt $d_0 = 1.88$ mm und die Beugungsmaßzahl wird zu $M^2 = 1.17$ bestimmt [219]. Laser B ist ein diodengepumpter Halbleiterlaser (*OPSL Genesis CX355-250 STM, Coherent*) mit einer Maximalleistung von 250 mW bei einer Wellenlänge von 355 nm. Der Strahldurchmesser beträgt $d_0 = 0.975$ mm. Die Laserleistung kann bei beiden Lasern stufenlos jeweils über ein Netzteil (*MPC6000, Laserquantum*) bzw. (*1164355, Coherent*) eingestellt werden.

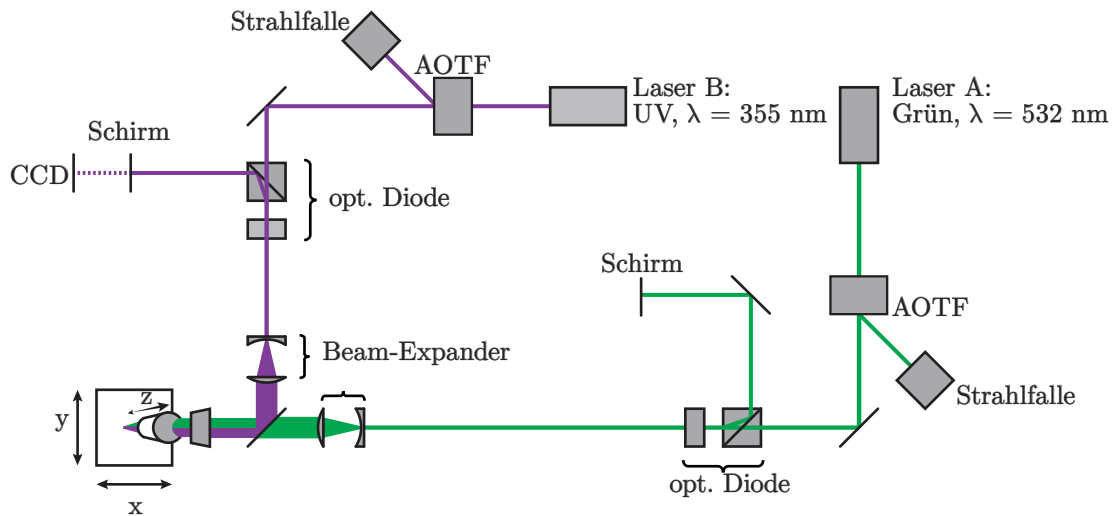


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des zur Laserstrukturierung verwendeten Aufbaus. Es stehen zwei Laser mit den Wellenlängen $\lambda = 532 \text{ nm}$ bzw. 355 nm zur Verfügung.

Die Intensität des emittierten Laserlichts wird jeweils mittels eines durchstimmbaren akusto-optischen Filters (acousto optical tunable filter, AOTF) moduliert, welcher direkt im Strahlengang nach dem Laser integriert ist. Das Kernstück des AOTF ist ein optisch transparenter Kristall, in welchem mittels eines Piezos ein Feld aus Schallwellen erzeugt wird. Diese führen zu einer periodischen Änderung des Brechungsindex im Kristall, was zur Beugung des einfallenden Laserstrahls führt. Durch die Modulation der Schallwellenamplitude kann der Laserstrahl bis zu 95 % in eine seitlich positionierte Strahlfalle abgelenkt werden. Diese Modulation erfolgt dabei mittels einer Steuerspannung (0–10 V). Die Schaltzeit eines AOTF wird durch die Schallgeschwindigkeit im Kristall begrenzt und liegt in der Größenordnung $1 \mu\text{s}$. Für Grün wird ein AOTF (*AOTFnc/T VIS, AA Opto-Electronic*) verwendet, mit welchem Anstiegszeiten von bis zu $10 \mu\text{s}$ erreicht werden können. Der AOTF für UV (*MQ110-A3-UV, AA Opto-Electronic*) besitzt eine minimale Anstiegszeit von 10 ns .

Das transmittierte Licht wird mit einem Metallinterferenzspiegel (UV: *DLHS-UV 351–355 nm, > 99.5 %, Qioptiq*; Grün: *532 nm 95 %, Optikwerkstatt Uni. DuE*) in eine optische Diode gelenkt. Diese lässt den Lichtstrahl nur in eine Richtung durch und koppelt zurück reflektiertes Licht von der Probe aus. Diese optische Diode wird als $\lambda/4$ -Isolator konzipiert und besteht aus zwei funktionellen Bauteilen, einem $\lambda/4$ -Plättchen (UV: *QWPO-355-04-4-R10, CVI Melles Griot*; Grün: *A015Z, Tower Optical Cop.*) und einem Strahlteilerwürfel (UV: *UPBS-355-050, CVI Melles Griot*; Grün: *Glan-Laser Polarizer 350–600 nm, Edmund Optics*). Letzterer lässt parallel polarisiertes Licht aus dem AOTF durch, welches zur Probe gelangt. Das reflektierte Laserlicht durchläuft auf dem Rückweg ein zweites Mal das $\lambda/4$ -Plättchen und wird senkrecht polarisiert, sodass es nun vom Strahlteilerwürfel abgelenkt wird.

Diese Auskopplung des reflektierten Laserlichts bietet zwei Vorteile. Zum einen wird verhindert, dass das Laserlicht zurück in den Laserresonator gelangt und somit Leistungseinbrüche verhindert werden. Das ausgekoppelte Laserlicht wird außerdem zur Fokussjustage auf einen weißen Schirm projiziert. Im Fall des Lasers A (grün) wird dieser Schirm direkt mit dem Auge betrachtet, während für Laser B (UV) eine PAL-Platinkamera mit einem $1/3''$ -CCD Chip mit einem Weitwinkelobjektiv verwendet wird.

Das Laserlicht wird vor der Einkopplung in das fokussierende Objektiv mit einem umgekehrten Teleskop (Beam-Expander) aufgeweitet, um eine bestmögliche truncation ratio (siehe Kapitel 2.4.3) zu erzielen. Dieses Teleskop besteht aus einer plankonkaven Streulinse, die den Strahl aufweitet und einer plankonvexen Sammellinse, welche das Licht wieder kollimiert. Beide Linsen haben eine Antireflexbeschichtung, um die Transmission zu erhöhen. Das Laserlicht des Lasers A (grün) wird mit einem 4x Beam-Expander (*plan-konkave Streulinse $f = -20\text{ mm}$ und plankonvex Sammellinse $f = 80\text{ mm}$, Uni. DuE*) aufgeweitet und das Laserlicht des UV-Lasers B mit einem 5x Beam-Expander (*PCV-UV $f = -25\text{ mm}$, Edmund Optics; LCV UV $f = 125\text{ mm}$ UV-VIS, Edmund Optics*). Mit einem verschiebbaren dielektrischen Spiegel (*DLHS-UV 351–355 nm, > 99.5 %, Qioptiq*), kann jeweils einer der beiden aufgeweiteten Strahlen in das fokussierende Objektiv eingekoppelt werden. Befindet sich dieser Spiegel im Strahlengang, wird das Licht des UV-Lasers eingekoppelt. Umgekehrt kann das Licht des Lasers A (grün) zur Strukturierung genutzt werden, wenn dieser heraus geschoben wird. Der Strahl wird schließlich mit einem weiteren Planspiegel (*300–550 nm, > 99 % LBSM-UV, Qioptiq*) aus der x-y-Ebene senkrecht in das fokussierende Objektiv des Aufbaus gelenkt. Die z-Position dieses Objektivs wird mit einem Schrittmotor (*PLS-85, Micos*) eingestellt.

Für die Strukturierung mit grünem Laserlicht wird ein Mikroskopobjektiv mit 20facher Vergrößerung und $\text{NA} = 0.8$ (*LMPlanFI $\infty/0$, Olympus*) verwendet. Der minimale Spotdurchmesser wird mit einem Schnittkantendetektor (*Beam Master BM-3, Coherent*) bestimmt und beträgt $d_{\text{Min}} = 2\text{ }\mu\text{m}$ [219]. Zur Messung der Laserleistung des grünen Laserlichts nach dem Objektivaustritt stehen wahlweise zwei pyroelektrische Sensoren zur Verfügung (*PM3Q, 0.2–2 W $\pm 1\%$ oder Modell LM-2, 10–50 mW $\pm 5\%$, Coherent*). Diese werden mit einer digitalen Ausleseseinheit (*FieldMate, Coherent*) verbunden.

Zur Strukturierung mit UV-Licht wird ein Mikroskopobjektiv mit 40facher Vergrößerung und $\text{NA} = 0.60$ (*LUCPlanFL $\infty/0-2$, Olympus*) verwendet. Der minimale Spotdurchmesser wird mit einem Schnittkantendetektor (*Beam Master BM-3UV, Coherent*) bestimmt und beträgt $d_{\text{Min}} = 2.3\text{ }\mu\text{m}$ [220]. Die Messung der Laserleistung nach dem Objektiv wird mit einem weiteren pyroelektrischen Sensor (*LM-3 HTD, Messbereich: 0.2–3 W $\pm 1\text{ mW}$*) vorgenommen, welcher an die Ausleseseinheit (*Labmax-TO, Coherent*) angeschlossen wird.

Die Probe wird auf einer kleinen Metallplatte aufgeklebt, welche mit drei Kugelmagneten auf einem Kipptisch einrastet. Dieser befindet sich auf einem Linearverschiebetisch, welcher durch zwei Schrittmotoren (*PLS-85, Micos*) in x- und y-Richtung bewegt werden

kann. Beide Achsen des Linearverschiebetisches können mit diesen Schrittmotoren jeweils 25 mm bei einer Maximalgeschwindigkeit von 15 mm/s bewegt werden.

Die Ansteuerung der Motoren erfolgt durch eine Schrittmotorsteuerung (*SMC-Hydra, Micos*), welche über die RJ45 Schnittstelle mit dem Messcomputer verbunden ist. Wie auch die Schrittmotorsteuerung für die Lasermanipulation kommuniziert der Hydra-Controller mittels der Interpretersprache Venus-1 der Firma Micos. Die Steuerspannungen für die beiden AOTF werden durch einen Zweikanal-Funktionsgenerator (*33522, Agilent*) bereitgestellt. Dieser kommuniziert über einen von Agilent entwickelten SCPI (eng. standard commands for programmable instruments) Befehlssatz. Der AOTF-Controller bietet neben dem Steuerspannungskanal auch einen sog. Blanking-Kanal. Das Blanking (eng. blank: verdunkeln) ist eine geeignete Methode, um den Laser, unabhängig von der Steuerspannung, sehr schnell Ein- und Auszuschalten. Venus-1 wird im Rahmen der Erklärungen zum Steuerungsprogramm A (Anhang 6.2.1) erläutert.

Zur Ansteuerung des Schrittmotor-Controllers und des Funktionsgenerators wird ein Steuerungsprogramm (*Laserpatterning 3.2, B. Klingebiel*) verwendet, welche mit der Entwicklungsumgebung Labview 8.5 (*National Instruments*) programmiert wurde. Labview nutzt ein grafisches Programmiersystem und eignet sich besonders zur Ansteuerung von Laborgeräten. Der detaillierte Aufbau der grafischen Oberflächen sowie der Quellcode des Programms wird in [206] erläutert.

Dieses Programm ermöglicht zum einen eine vollständige Kontrolle über die Schrittmotorsteuerung unter Verwendung einer eigenen Befehlssyntax, die auf Basis der Sprache Venus-1 modifiziert wurde. Somit können relative und absolute Bewegungen der Schrittmotoren sowie Geschwindigkeit und Beschleunigung eingestellt werden. Zum anderen ermöglicht das Programm die Steuerung des Blankings sowie der Steuerspannungen beider AOTF über den Funktionsgenerator. Zusätzlich zu dem einfachen Ein- und Ausschalten, können auch Kurvenformen wie beispielsweise Rechtecke, Sinus oder Rechteckpulse eingestellt werden. Das Programm verfügt über die Möglichkeit einzelne Kommandos sequentiell abzarbeiten oder komplette Makros auszuführen. Auf diese Weise können komplexe Linien- und Punktmuster auf der Probe realisiert werden.

Bevor die Strukturierung beginnen kann, muss zunächst sicher gestellt sein, dass die Oberfläche der Probe über den gesamten Strukturierungsbereich plan im Fokus des Laserstrahls liegt. Als Indikator dafür dient das reflektierte Licht der Probe, welches mittels der optischen Diode ausgekoppelt wird. Befindet sich die Oberfläche der Probe durch Bewegung des Objektivs in z-Richtung im Fokus, wird auf dem Schirm (grünes Licht) bzw. auf dem Monitorbild der Kamera (UV-Licht) ein Lichtspot beobachtet, dessen Durchmesser genau dann minimal wird, wenn die Oberfläche durch den Fokuspunkt des Laserstrahls gefahren wird. Dieser Effekt wird zusammen mit dem Kipptisch zur Justage der Probe verwendet. Zunächst wird die z-Position des Objektivs im Fokus in der Nähe eines Probenrands fixiert und die jeweils gegenüberliegenden Seite der Probe angefahren. Dabei wird die Änderung des Spots auf dem Schirm verfolgt. Wenn der Spotdurchmesser

wächst oder schrumpft liegt die Probe nicht plan auf, sondern ist entlang dieser Achse verkippt. Diese Neigung wird durch die Mikrometerschrauben des Kipptisches solange ausgeglichen, bis die Bewegung der Probe entlang der x- und y-Achse keine Veränderung des Spots auf dem Schirm mehr verursacht. Für die Strukturierung wird eine zentrale Stelle auf der Probe angefahren und die z-Position des Fokus noch einmal optimiert. Der Fokus kann mit einer Genauigkeit von ± 100 nm eingestellt werden.

Zur Bestimmung der trockenen Schichtdicke werden einfache Linienmuster unter Verwendung des grünen DPSS-Lasers auf die mit Polymer beschichteten Proben geschrieben. Hierzu wird eine Gesamtleistung von 200 mW am Ausgang des Lasers eingestellt und eine Schreibgeschwindigkeit von 5 mm/s verwendet. Ein solcher Linienblock ist in Abbildung 3.4 schematisch gezeigt. Dieser besteht insgesamt aus 20 einzelnen Linien mit einer Länge von je 400 μm , die einen Linienabstand von 50 μm besitzen. Beginnend bei der ersten Linie (links), wird eine auf die Probe einfallende Laserleistung von 30 mW verwendet. Die Laserleistung wird nach rechts hin mit jeder weiteren Linie um 1.5 mW verringert. Für die anschließende AFM-Messung wird eine Linie ausgewählt, deren Breite in einem (10×10) μm^2 Scan abgebildet werden kann.

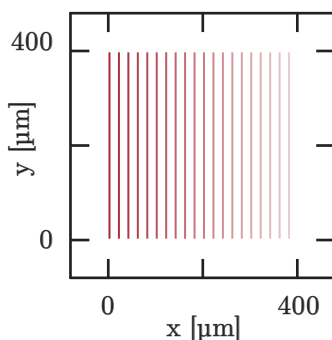


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des zur Schichtdickenbestimmung verwendeten Linienmusters. Die Laserleistung nimmt von links (dunkelrot) nach rechts (hellrot) ab.

Für die Erzeugung definierter Mikrostrukturen werden die mit APS und Initiator funktionalisierten Proben verwendet, welche nach der Strukturierung direkt für die ATRP eingesetzt werden. Hierzu wird eine Gesamtleistung von 100 mW am Ausgang des jeweiligen Lasers eingestellt. Die Strukturierung erfolgt mit einer Schreibgeschwindigkeit von 0.5 mm/s. Es werden Linienblöcke mit einer Größe von (200×200) μm^2 geschrieben und die Liniendichte pro Block sowie die Laserleistung variiert. Der dichteste Block besitzt 400 Linien/Block, hieraus resultiert ein Linienabstand von 0.5 μm . Weitere Liniendichten sind 200, 100 und 40 Linien/Block. Für die Strukturierung mit Grün werden Laserleistungen von 10 und 5 mW eingesetzt, für UV 13.5 und 6 mW. Insgesamt besteht ein Muster somit aus $(4 \times 2 \times 2)$ Linienblöcken. Zusätzlich werden verschiedene Markerlinien durch das Anschmelzen des Substrats mit 100 mW gesetzt, um eine Orientierung gewährleisten und die Blöcke den verwendeten Parametern zuordnen zu können.

3.2.2. Elektronenstrahlstrukturierung

Elektronenstrahlolithografie (eng. electron beam lithography, EBL) gehört neben der Fotolithografie und der Rastersondenlithografie zu den weitverbreitetsten Techniken, um mikro- und nanostrukturierte Polymermaterialien herzustellen [221]. Das Verfahren bietet den Vorteil, dass im Vergleich zu konventionellen beugungslimitierten photolithografischen Methoden mit sichtbarem Licht kleinere laterale Strukturgrößen bis auf einer Skala von Nanometern erzielt werden können.

Das verwendete Elektronenstrahlolithographiesystem besteht aus einem Rasterelektronenmikroskop (*Inspect F50, FEI Company*), welches mit einer Positionierungseinheit (*XeMove, Xenos*) und einer Lithografieeinheit (*XeDraw, Xenos*) ausgestattet ist. Das REM arbeitet mit Beschleunigungsspannungen von 0.2–30 kV und mit Strahlströmen bis zu 2 μA . Die nominale Spotgröße bei einer Beschleunigungsspannung von 30 kV beträgt 1.2 nm. Die Positionierungseinheit arbeitet mit einem Arbeitsfeld von (100 x 100) mm^2 bei einer lateralen Auflösung von 100 nm. Diese erlaubt das Anfahren und Zuordnen von Markerpositionen sowie dem Setzen des Koordinatenursprungs. Die Lithografieeinheit bildet den Kern der EBL und digitalisiert das tatsächliche Arbeitsfeld in eine diskrete Anzahl von Bildpunkten (Pixeln). Diese erlaubt das Strukturieren von Punkten, Linien und Flächen auf einer Gesamtfläche von (120 x 120) μm^2 mit einer Auflösung von 2.8 nm/px. Die maximale Schreibgeschwindigkeit beträgt 10 Gpx/s. Sowohl die Positionierungseinheit, als auch die Lithografieeinheit werden durch ein Programm (*Expose Control Programm Rev. 3644, Xenos*) angesteuert, das es auch ermöglicht, komplette Makros zur Strukturierung auszuführen.

In dieser Arbeit werden die mit APS oder mit dem Initiator funktionalisierten Substrate direkt mit dem Elektronenstrahl bearbeitet. Zunächst werden die Substrate mit der Laserstrukturierungsmethode mit Markierungslinien versehen. Hierbei handelt es sich um einfache Schmelzlinien, die mit dem Laser A (grün) geschrieben werden. Für das Silicium-Titan-Schichtsystem wird eine Laserleistung von 30 mW und eine Schreibgeschwindigkeit von 5 mm/s verwendet. Als Vergleichsprobe dienen Silicium(100)-Wafer (*n-dotiert mit Phosphor, Siltronic*) mit einer Größe von (10 x 10 x 0.55) mm^3 . Diese werden mit einer Laserleistung von 400 mW und bei 10 $\mu\text{m/s}$ strukturiert.

Die Proben werden in der Kammer auf dem geerdeten Tisch der Positionierungseinheit platziert und mit einem leitfähigem Klebeband an den Rändern so fixiert, dass ein elektrischer Kontakt zwischen Probenoberfläche und dem geerdeten Tisch gegeben ist. Anschließend wird die Kammer geschlossen und auf einen Arbeitsdruck von 10^{-4} Pa evakuiert. Zur Kalibrierung der Anlage wird in einem Faraday-Becher der Strahlstrom gemessen und eingestellt sowie der axiale Astigmatismus mit dem Stigmator an einer mit Goldnanopartikeln belegten Testprobe korrigiert. Anschließend wird die erste Schmelzmarkierung angefahren und diese als Koordinatenursprung definiert. Von dort aus werden mehrmals automatisch weitere definierte Markierungslinien angefahren und die Verkipfung der Probe

korrigiert. Anschließend wird die Strukturierung durchgeführt. In kleineren Linienblöcken aus jeweils 5 Einzellinien mit 400 nm Linienabstand und 100 μm Länge werden Dosis und Strahlstromvariationen durchgeführt. In ersten Versuchen werden 20–80 mC/cm^2 bei 800 pA verwendet, in weiteren Versuchen 5–20 mC/cm^2 bei 130 pA. In Blöcken mit einer Größe von $(100 \times 100) \mu\text{m}^2$ werden dann großflächig Linien geschrieben. Der Linienabstand wird variiert und beträgt 400, 200 und 100 nm, sodass sich Liniendichten von 250, 500, 1000 Linien/Block ergeben. Zusätzlich wird anstatt einzelner Linien (mit einer Breite eines Pixels von 2.8 nm) der Versuch unternommen, eine Linienverbreiterung vorzunehmen. Hierfür werden jeweils 6 oder 40 Einzellinien so platziert, dass sich nominal Linienbreiten von 14.4 und 40 nm ergeben. Nach der Strukturierung wird die Kammer belüftet und die Proben werden entnommen. Die Strukturen auf der Probe werden mittels AFM charakterisiert und anschließend für die ATRP weiterverwendet.

3.3. Charakterisierung

Für die Charakterisierung der Proben werden im Wesentlichen die Methoden Rasterkraftmikroskopie (AFM) und optische Lichtmikroskopie (LM) sowie vereinzelt auch die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) verwendet. Charakterisierungsschritte erfolgen insbesondere nach laser- und elektronenstrahlolithografischen Prozessschritten oder nach der Behandlung der Polymerbürstenschichten mit Säuren und Laugen, Goldnanopartikel-dispersionen oder Proteinlösungen.

3.3.1. Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Das hauptsächlich genutzte AFM (*Autoprobe CP-Research, Thermomicroscopes*) verfügt über einen Scanner von $(100 \times 100) \mu\text{m}^2$ sowie über einen maximalen Hub von 6 μm . Die Proben werden mit der Glasseite auf eine dünne magnetische Metallplatte mittels eines Haftpads geklebt. Diese Metallplatte wird magnetisch auf dem Piezoscanner fixiert. Die Strukturfindung erfolgt mittels eines integrierten Lichtmikroskops. Anschließend erfolgt die Ausrichtung des Laserstrahls auf dem Cantilever, sodass das reflektierte Laserlicht exakt in die Mitte des Vierquadrantendetektors mit maximaler Intensität auftrifft. Der Linienscan erfolgt im Kontakt-Modus. Soweit nicht weiter angegeben, wird die Messung mit einer Scangeschwindigkeit von 1 Hz und einer digitalen Auflösung von $(1024 \times 1024) \text{px}^2$ durchgeführt. Neben der Topografie wird der laterale Reibungskontrast (LFM) sowie das Error-Signal aufgezeichnet.

Die Abbildung nanostrukturierter Proben erfolgt mit dem AFM Nanoscope Multimode mit IIIa Controller (*Veeco*). Das Gerät besitzt einen maximalen Scanbereich von $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$ bei einer digitalen Bildgröße von $(512 \times 512) \text{px}^2$ und erlaubt im Tappingmodus ein beson-

ders gutes laterales Auflösungsvermögen. Für das Autoprobe CP-Research AFM werden rechteckige Cantilever (*ORC8, Bruker*) aus Siliciumnitrid verwendet. Diese besitzen Federkonstanten zwischen 0.02 und 0.36 N/m. Die konisch geformte Messspitze besitzt einen Spitzendurchmesser von etwa 30 nm. Für das Nanoscope Multimode AFM werden rechteckige Cantilever (*RTESPA, Bruker*) aus Silicium verwendet, welche eine Resonanzfrequenz von 300 kHz und einen Spitzendurchmesser von 16 nm aufweisen.

Die Rohbilder liegen im HDF5-Format vor und werden mit dem Programm Gywddion (*Rev. 2.34*) mathematisch weiter verarbeitet. Zuerst erfolgt ein Ebenenabzug höherer Ordnung (2.–4.) in beide Scanrichtungen und anschließend wird ein Polynom niedriger Ordnung (1.–2.) von jeder einzelnen Scanlinie subtrahiert

3.3.2. Lichtmikroskopie (LM)

Lichtmikroskopische Messungen der Proben werden mit einem Auf- und Durchlichtmikroskop (*BX41, Olympus*) durchgeführt. Das Gerät verfügt über Einbauten, die sowohl fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen als auch Abbildungen mittels Differentiellem Interferenzkontrast (DIC) ermöglichen. Verwendet werden verschiedene Long-Distance-Objektive (*5x, 10x MPlanFL; 20x, 50x, 100x LMPlanFL, Olympus*). Als Lichtquelle dient eine Halogenmetallampflampe (*X-Cite 120Q, ExFo*). Die Bildaufnahme erfolgt mittels einer CCD-Kamera (*ColorView II, Olympus*), deren 1/1.8"-Chip Bilder der Größe (2048 x 1536) px² bei einer Bildfrequenz von 25 fps detektiert. Diese werden mit einem Programm (*AnalySIS 5.0, Olympus*) erfasst und im TIF-Format mit LZW-Kompression und 24 Bit Farbtiefe ausgegeben.

3.3.3. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die XPS Messungen werden mit Ulrich Hagemann in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Hermann Nienhaus durchgeführt. Als Röntgenquelle dient eine Magnesium/Mangan-Quelle (*XR 50, SPECS*), wobei die K-Alpha Linie des Magnesiums mit einer Anregungsenergie von 1253.6 eV genutzt wird. Als Analysator dient ein 100 mm Hemisphärendetektor (*Phoibos 100, SPECS*). Die Probe wird zunächst mit dem geerdeten Probenhalter durch das Aufbringen von Leitsilber elektrisch verbunden. Alle Messungen erfolgen im Ultrahochvakuum bei einem Druck von $< 2 \cdot 10^{-9}$ mbar.

Die Messung eines Übersichtsspektrums erfolgt in einem Energiebereich von 0–1000 eV. Dabei wird eine Messauflösung von 1 eV und eine Messgeschwindigkeit von 10 eV/s verwendet. Somit ergibt sich eine Verweilzeit von 0.1 s pro Schritt. Für jedes Übersichtsspektrum werden insgesamt 10 Spektren aufgenommen und gemittelt. Hieraus ergibt sich eine Messzeit von etwa 20 Minuten für jedes Übersichtsspektrum.

3.4. Aufbau zur dynamischen Lasermanipulation

Das photothermisch induzierte Schalten und gleichzeitige Observieren der thermoresponsiven Polymerbürsten im Mikrometerbereich wird mit einem Lichtmikroskop (*Orthoplan, Leitz Wetzlar*) unter Verwendung von Auf- und Durchlichteinheiten realisiert. Die Substratoberfläche wird unter Wasser im Auflicht mikroskopiert. Simultan erfolgt die lokale Erwärmung der Substratrückseite mit fokussiertem grünem Laserlicht. Darüber hinaus besteht auch die Möglichkeit, mit einem konventionellen Heizelement die Polymerbürste zu schalten. Im Folgenden wird der detaillierte Aufbau hinsichtlich des optischen Strahlengangs für Auflicht und Durchlicht erläutert sowie die Kalibrierung und die Leistungsqualität und -stabilität der wichtigsten verwendeten Baugruppen erörtert.

3.4.1. Aufbau und Strahlführung

In Abbildung 3.5 ist der gesamte Aufbau der entwickelten Lasermanipulationsmethode dargestellt. Dieser besteht im Wesentlichen aus zwei Teilen, einer optischen Bank und einem Lichtmikroskop mit integrierbarer Probenzelle. Zunächst wird der optische Strahlengang bis zum Lichtmikroskop erläutert. Dieser ähnelt in vielen Aspekten dem Aufbau zur Laserstrukturierung.

Als Laserquelle dient ein DPSS-Festkörperlaser (*RLTMLL-532, Roithner LaserTechnik*) mit einer optischen Ausgangsleistung von 231 mW und einer Wellenlänge von 532 ± 1 nm. Zusammen mit dem Netzteil (*PSU-FDA, Roithner LaserTechnik*) zeichnet sich das System durch ein besonders stabiles Leistungsverhalten aus (siehe Kapitel 3.4.4.2). Der emittierte Laserstrahl besitzt einen Durchmesser von etwa 2 mm und eine Beugungsmaßzahl $M^2 < 1.2$.

Das Laserlicht passiert zunächst einen AOTF. Dieser besteht aus einem TeO_2 -Kristall (*AOTFnC-VIS, AA Opto-Electronics*), der eine Anstiegszeit von 10 μs und einen Wirkungsgrad von 95 % besitzt. Das den AOTF passierende Licht gelangt in eine Messstation. Diese besteht aus einem Planglas, welches etwa 30 % des Lichts aus dem Hauptstrahlengang senkrecht nach oben auskoppelt. Dieses Licht trifft auf eine 45° verkippte Mattglasscheibe, die das Licht diffus streut. Direkt davor sitzt um weitere 45° verkippt, also 90° senkrecht zum ausgekoppelten Strahl eine Photodiode (*BPW21R, Vishay*), welche die Intensität des gestreuten Laserlichts registriert.

Anders als beim Aufbau zur Laserstrukturierung (Kapitel 3.2.1) wird auf den Einsatz einer optischen Diode verzichtet, da die Fokusjustage nicht durch das von der Probenrückseite reflektierte Licht, sondern direkt im Auflicht erfolgt (Kapitel 3.5.1). Das Laser-

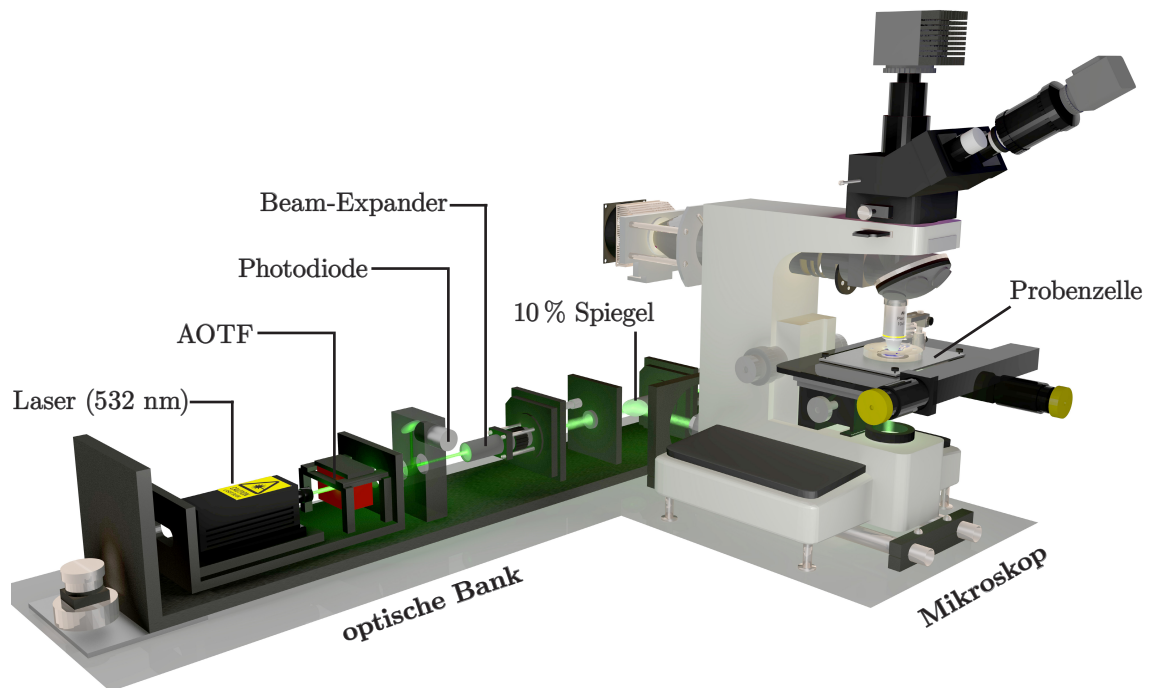


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung (gerendertes dreidimensionales Modell) des Versuchsaufbaus zur dynamischen Lasermanipulation. Die wichtigsten Grundbausteine sind eine optische Bank und ein Lichtmikroskop mit integrierter Probenzelle.

licht, welches die Messstation passiert, gelangt also direkt in ein umgekehrtes Teleskop (*Spindler&Hoyer*) mit 7facher Aufweitung. Der aufgeweitete Strahl wird mittels eines Metallinterferenzspiegels (532 nm, *Optikwerkstatt Uni. DuE*) in den Durchlichtstrahlengang des Mikroskops gelenkt. Für die Schaltexperimente mit den thermoresponsiven Polymerbürstenschichten wird ein Spiegel mit einem Reflexionsvermögen von 10 % (bei 45° Einfallswinkel) eingesetzt, sodass sich die zum Schalten verwendeten Laserleistungen etwa im linearen Bereich der Steuerspannung des AOTF befinden. Für die Durchführung von Projektionsexperimenten unter Verwendung von Masken wird stattdessen ein Spiegel mit 100 % Reflexion (bei 45° Einfallswinkel) eingesetzt.

In Abbildung 3.6 wird nun die weitere Strahlführung innerhalb des Mikroskops betrachtet. Das Laserlicht passiert im Mikroskopfuß eine Irisblende, welche in allen Experimenten vollständig geöffnet ist. Anschließend erfolgt die senkrechte Einkopplung mittels eines Metalloberflächenspiegels aus der x-y-Ebene heraus, sodass der expandierte Laserstrahl in das fokussierende Objektiv eingekoppelt wird. Dieses Objektiv (*Achromat, Carl Zeiss Jena*) befindet sich im Kondensorhalter des Mikroskops und besitzt eine 10fache Vergrößerung sowie einer numerische Apertur von $NA = 0.3$. Dieses fokussiert das einfallende

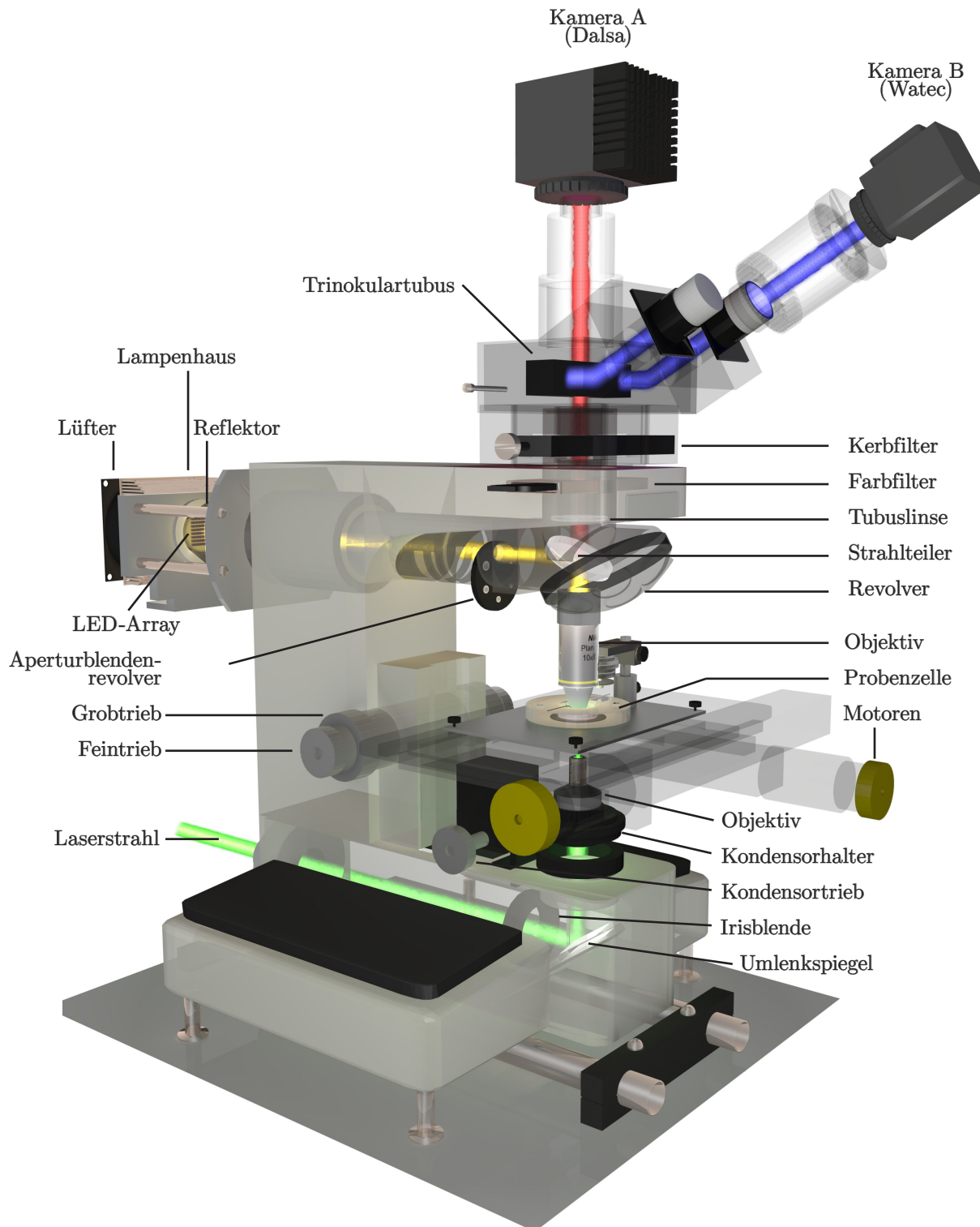


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des verwendeten Mikroskopaufbaus zur dynamischen Lasermanipulation. Farbig gekennzeichnet sind Auflicht (gelb), Laserlicht (grün), der Strahlengang zum Kamerasystem A (rot) und der Strahlengang zum Kamerasystem B (blau).

Laserlicht auf einen minimalen Spotdurchmesser von 3 μm (Kapitel 3.4.4.1). Da der Kondensorhalter über ein Triebrad höhenverstellbar ist, kann der Fokus des Laserlichts exakt auf die glasseitige Titanschicht des Substrats eingestellt werden. Zusätzlich kann das eingebaute Objektiv im Kondensorhalter mit zwei Stellschrauben auch in der x-y-Ebene bis zu 1 mm bewegt werden, sodass die laterale Position des fokussierten Laserspots im Sehfeld der Kamera eingestellt werden kann. Zur Messung und Kalibrierung der absoluten Laserleistung wird ein pyroelektrischer Sensor mit integrierter Ausleseinheit (*PowerMax-USB UV/VIS, Coherent*) verwendet, welcher im Bereich von 10 μW bis 100 mW mit einer Genauigkeit von ± 100 nW misst (Kapitel 3.4.3.3).

Oberhalb der Probe befindet sich der Auflichtbereich des Mikroskops. Das Licht (gelber Strahl) wird mit zwei verschiedenen Lichtquellen generiert. Für stationäre Heiz- und Kühl-experimente mit dem Heizdraht wird ein LED-Array (*4500brxa, Bridgelux*) verwendet, welches auch gepulst betrieben werden kann. Dieses besteht aus 64 (8 x 8) LED-Einheiten, die insgesamt eine Leistungsaufnahme von etwa 50 W (25 V und 2.1 A) und ein kaltweißes Emissionsspektrum aufweisen. Der nominale Lichtstrom beträgt 4500 Lumen. Das dazugehörige Lampenhaus besteht aus einem Lüfter (Durchmesser 80 mm, Betriebsspannung 12 V) und einem Parabolreflektor (*CA11401, Ledit*). Für stroboskopische Experimente wird eine 48 W Halogenlampe (*64210NBP, Osram*) verwendet. Das Lampenhaus besitzt zusätzlich einen Reflektorspiegel und einen Kollimator, um möglichst viel emittiertes Licht in den Auflichtstrahlengang zu lenken.

Bevor das Auflicht mit einem Strahlteiler senkrecht auf die Probe in der Probenzelle umgelenkt wird, passiert es einen Revolver mit verschiedenen Aperturblenden. Es wird eine Aperturblende mit der größten Öffnung (10 mm) gewählt, um möglichst viel Licht für die Beleuchtung der Probe nutzen zu können. Das umgelenkte Licht gelangt durch das Objektiv auf die Probe. Für die Experimente werden zwei Wasserimmersions-Objektive mit 10facher (*Fluor Plan 0.30 W, $\infty/0$, WD 3.5, Nikon*) sowie 40facher (*Fluor Plan 0.80 W, $\infty/0$ WD 2.0, Nikon*) Vergrößerung verwendet. Das von der Probe reflektierte Licht gelangt zurück in den Strahlengang und passiert anschließend den Strahlteiler. Die verwendeten Objektive besitzen eine Unendlich-Optik. Dies bedeutet, dass das zurück reflektierte Licht beim Austritt aus dem Objektiv parallel gebündelt ist. Daher wird hinter dem Strahlteiler eine Tubuslinse verwendet, die das parallele Licht bündelt und so ein Zwischenbild erzeugt.

Vor dem Trinokulartubus befinden sich zusätzlich zwei Filterhalter. Der untere ist mit einem blauen Farbfilter bestückt. Dieser befindet sich, wenn nicht weiter angegeben, nicht im Strahlengang. Im oberen Filterhalter befindet sich ein etwa 30° gekippter Metallinterferenzfilter (*Optikwerkstatt, Uni. DuE*), welcher etwa 99 % Licht der Wellenlänge bei $\lambda = 532$ nm aus dem Auflicht heraus filtert. Es handelt sich daher um einen Kerbfilter.

Die Verwendung des Kerbfilters ist besonders dann von Nutzen, wenn der fokussierte Spot direkt ohne Probe betrachtet werden soll oder Defektstellen auf der Probe angefahren werden. Das Laserlicht passiert an solchen Stellen ungehindert das Substrat und gelangt

nahezu vollständig in den Auflichtbereich des Mikroskops. Wird das Laserlicht durch den Kerbfilter nicht abgeschwächt, führt dies zu typischen Blooming-Effekten im Bild der Kamera.

Eine 1/2"-CCD-Kamera (*Wat-902H*, *Watec*), die Beleuchtungsstärken bis zu $3 \cdot 10^{-4}$ lx detektiert, befindet sich an einem der Okularausgänge. Der zweite Okularausgang ist mit einem Stopfen verschlossen. Diese Kamera arbeitet im Zeilensprungverfahren mit einer Bildfrequenz von 25 fps sowie einer digitalen Bildgröße von (640×480) px² (4:3 Format) und erlaubt die manuelle Einstellung verschiedener Verschlusszeiten von 1/50 s (20 ms) bis hin zu 1/100 000 s (10 µs).

Am Videoausgang befindet sich eine 2/3"-CCD-Kamera (*DS-02M30*, *Dalsa*), welche eine Empfindlichkeit von $2.3 \cdot 10^{-4}$ lx bei einer Wellenlänge von 530 nm besitzt. Hierbei handelt es sich um eine frei programmierbare Kamera, deren digitale Bildgröße, Bildfrequenz und Verschlusszeit frei eingestellt werden können. Da diese Kamera progressiv arbeitet, ist keine Zeilenentflechtung (eng. deinterlacing) von zwei Halbbildern notwendig. Die maximale digitale Bildgröße beträgt (1600×1200) px² (4:3 Format) bei einer Farbtiefe von 8 Bit (Graustufen). Die maximale Bildfrequenz beträgt 34 fps, kann jedoch unter Verwendung eines (4×4) CCD-Binnings auf bis zu 250 fps erhöht werden. Hierdurch wird die verfügbare Anzahl der Pixel von 2 Mpx auf 0.12 Mpx reduziert. Eine Besonderheit dieser Kamera stellt die Bauart des elektronischen Verschlusses dar. Hierbei handelt es sich um einen sog. global-shutter, der ein gleichzeitiges Auslesen aller Bildpunkte ermöglicht. Somit erfolgen beim Belichten und Auslesen eines Einzelbildes keine Verzerrungsfehler, wie es beispielsweise bei einem sog. rolling-shutter der Fall ist. Die Verschlusszeit ist bis auf 11 µs hinunter einstellbar.

Die Probenzelle befindet sich auf einem motorisierten Verschiebetisch, welcher mit zwei Schrittmotoren (mit einer Genauigkeit von 1 µm) ausgestattet ist. Diese ermöglichen die Bewegung des Tisches und damit der Probenzelle in x- und y-Richtung. Der Aufbau der Probenzelle ist in Abbildung 3.7 schematisch gezeigt.

Diese besteht aus einem Metallträger (mit einem Durchgang für den Laserstrahl), worauf zunächst ein Dichtungsring platziert wird. Auf diesem wird dann die Probe positioniert. Um die Dichtigkeit zu erhöhen, werden die Kontaktflächen der Komponenten mit etwas Hochvakuumfett eingefettet. Anschließend wird die Probe in die Flüssigkeitszelle eingespannt, welche mit vier Schrauben an dem Metallträger befestigt wird. Die Zelle selbst besteht aus zwei Kammern, welche mit zwei Kanälen miteinander verbunden sind. In die Hauptkammer, deren Boden nun die Probenoberfläche bildet, wird das Wasserimmersionsobjektiv von oben eingelassen. Zusätzlich werden ein Thermistor und ein Heizdraht eingetaucht, um die Temperatur der Flüssigkeit für die stationären Heiz- und Kühlexperimente zu messen und zu steuern.

Es werden zwei Thermistoren eingesetzt, die unterschiedliche Arbeitsbereiche und Ansprechzeiten aufweisen. Alle Messungen mit PNIPAAm werden mit dem Thermistor A (*MA100BF103A*, *GE*) durchgeführt. Dieser besitzt einen Durchmesser von 1 mm und

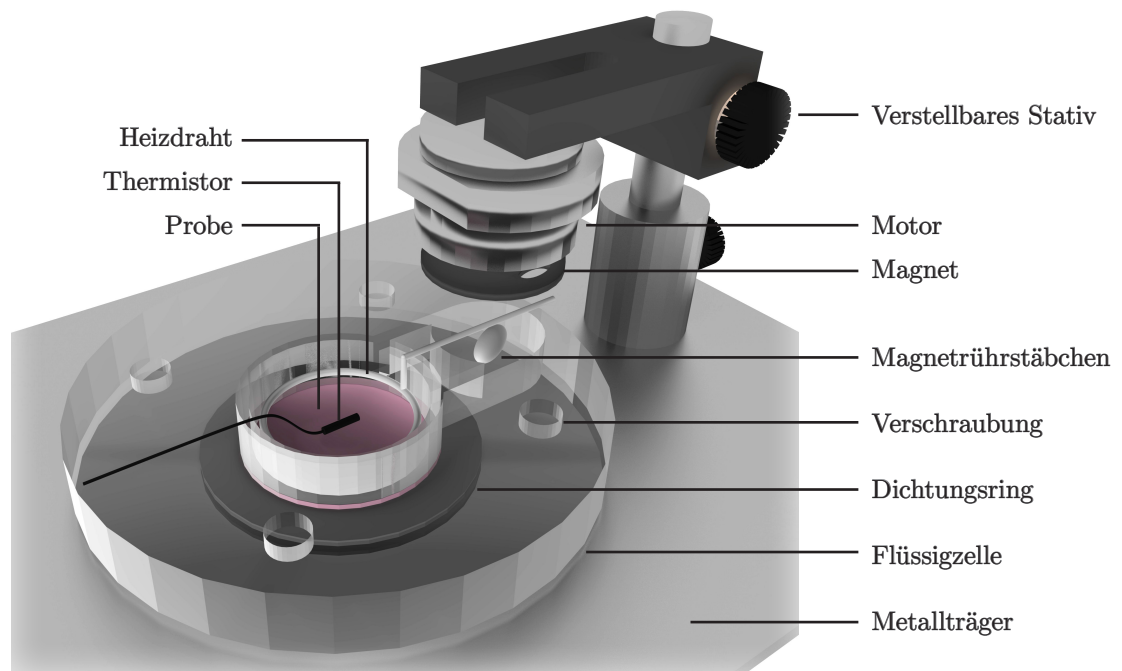


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der verwendeten Probenzelle. Die Probe (rot) befindet sich eingekapselt zwischen einem Dichtungsring (schwarz) und der Flüssigzelle.

eine Ansprechzeit von 2 Sekunden. Der Arbeitsbereich des Thermistors beträgt $0\text{--}50\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einer mittleren Genauigkeit von $\pm 0.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ und ist daher auf den Temperaturbereich abgestimmt, in welchem die LCST von PNIPAAm liegt. Der Thermistor B (*10K3A542i, Betaterm*) besitzt einen größeren Arbeitsbereich von $-40\text{--}125\text{ }^{\circ}\text{C}$, ist jedoch etwas ungenauer ($\pm 0.2\text{ }^{\circ}\text{C}$) und spricht in Wasser mit 1.3 Sekunden an.

In der kleineren Seitenkammer befindet sich ein Magnetrührstäbchen, welches sich im Magnetfeld eines darüber befindlichen Magneten befindet. Dieser Magnet wird durch einen kleinen Motor mit einer Leistungsaufnahme von 0.5 W (5 V , 100 mA) kontinuierlich bewegt. Die Position des Motor-Magnet-Bauteils wird durch ein kleines Stativ sowohl in Höhe als auch in Länge und Breite justiert, sodass sich der Magnet genau über dem Magnetrührstäbchen befindet.

Die Zelle wird mit der zu untersuchenden Flüssigkeit, im einfachsten Fall Wasser befüllt. Durch die Rotation des Magnetrührstäbchens strömt die Flüssigkeit durch den ersten Kanal in die Hauptkammer hinein und gleichzeitig durch den zweiten Kanal wieder hinaus. Dieses Zellendesign erlaubt somit eine gute Durchmischung der Hauptkammer und somit einen guten konvektiven Wärmetransport, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die Oberfläche der Probe homogen erwärmt wird.

3.4.2. Elektronische Ansteuerung

Zur Übersicht der elektrischen und elektronischen Verschaltung der Komponenten werden Blockschaltbilder angefertigt. Diese werden jeweils in drei Hauptebenen unterteilt. Auf der Leitebene befindet sich das Steuerungsprogramm sowie die verwendeten dynamischen Bibliotheken der Hersteller und Programmierschnittstellen, die zur Kommunikation mit den Geräten notwendig sind. Alle Steuerungsprogramme werden in der Programmiersprache Microsoft C# unter Verwendung der Entwicklungsumgebung Microsoft Visual Studio 2012 programmiert. Der Aufbau ist in Anhang 6.2 erläutert. Auf der Feldebene befinden sich die Endgeräte, die zur Durchführung der Experimente verwendet werden. Dazwischen befindet sich die Steuer- und Kontrollebene. Diese beinhaltet alle Treiber, die zur Kontrolle der Endgeräte notwendig sind. Diese Geräte kommunizieren mit dem Steuerungsprogramm über eine entsprechende Programmierschnittstelle und sind über eine Hardwareschnittstelle mit dem Messrechner verbunden.

Die im vorherigen Kapitel erläuterten Komponenten werden für zwei wesentliche Arten von Experimenten verschaltet, für welche zwei Steuerungsprogramme entworfen werden. Im jeweiligen Steuerungsprogramm können dann Komponenten einzeln aktiviert oder für ein bestimmtes Experiment kombiniert genutzt werden. Um alle Komponenten und Funktionen gleichzeitig zu nutzen, besteht auch die Möglichkeit beide Steuerungsprogramme parallel laufen zu lassen. Für die Experimente zur dynamischen Lasermanipulation müssen im Wesentlichen AOTF, Kamerasystem A, Photodiode und der Laserleistungsdetektor zusammenarbeiten. Die Ansteuerung dieser Komponenten wird zusammen mit den x- und y- Schrittmotoren des Mikroskoptisches im Steuerungsprogramm A realisiert. In Abbildung 3.8 ist hierzu der allgemeine Blockschaltplan gezeigt.

Der AOTF-Kristall wird durch einen frequenzprogrammierbaren Achtkanaltreiber (*MDS8C*, AA *Opto-Electronics*) mit einer Steuerspannung und einem Blanking von jeweils (0 – 10 V) betrieben. Beides wird durch einen Funktionsgenerator (II) (*33210A*, *Agilent*) bereitgestellt, der auch eine Spannungsmodulation mit Rechteck-, Puls- oder Sinusfunktionen erlaubt. Zusätzlich verfügt das Gerät über einen Burst-Modus, mit welchem eine Serie aus Pulsen abgegeben werden kann, wenn ein interner oder externer Trigger verwendet wird. Das externe Auslösen einer Pulsfolge erfolgt durch einen zweiten Funktionsgenerator (I) (*33210A*, *Agilent*) via BNC-Steckverbinder.

Beide Geräte sind zusätzlich via BNC mit einem Oszilloskop (*2024B*, *Tektronix*) verbunden, welches das Triggersignal von (I) sowie die abgesetzten Pulse aus (II) anzeigt. Die Konfiguration und Steuerung von (I) und (II) erfolgt über die implementierte VISA-Schnittstelle des Steuerungsprogramms A mittels des SCPI-Befehlssatzes. Bei VISA (virtual instrument software architecture) handelt es sich um eine standardisierte, herstellerübergreifende Programmierschnittstelle [222]. Auch das Oszilloskop kann über die VISA-Schnittstelle ausgelesen und konfiguriert werden. Verbunden sind (I) und (II) sowie das Oszilloskop über die Hardwareschnittstelle USB 2.0 mit dem Messcomputer.

Abbildung 3.8: Strobe) der Framegrabberkarte ausgelesen werden. Dieses liegt immer am Ausgang an, wenn ein Bild erfolgreich erfasst worden ist und wird zusammen mit den beiden Ausgangssignalen von (I) und (II) auf dem Oszilloskop angezeigt. Durch geeignete Verschiebung der Phasen (II) und (III) können somit alle Geräte miteinander synchronisiert und mit einer Phasengenauigkeit von $\pm 10 \mu\text{s}$ betrieben werden.

Über die seriellen Schnittstellen des Typs RS232 erfolgt die Kommunikation mit dem Photodiodentreiber, dem Motorcontroller und dem Laserleistungsdetektor. Alle seriellen Schnittstellen werden unter Microsoft Windows mit COM-Kanälen nummeriert. Für die Kommunikation mit dem entsprechenden Mikrocontroller müssen diese Kanäle geöffnet werden. Anschließend erfolgt die Kommunikation über klartextkodierte An- und Abfragen mit dem entsprechenden Befehlssatz des Mikrocontrollers.

Der Motorcontroller (*MC-2000, Micos*) arbeitet mit der Interpretersprache Venus-1 der Firma Micos. Über entsprechende Kommandos können relative und absolute Bewegungen der Schrittmotoren sowie Geschwindigkeit und Beschleunigung eingestellt werden. Zudem enthält der Mikrocontroller auch interne Programme zur Erfassung und Kalibrierung der Endschalterpositionen. Zusätzlich verfügt er über ein manuelles Eingabegerät, welches die Bewegung der Motoren auch programmunabhängig ermöglicht. Der Photodiodentreiber wurde von J. Leistikov (*AK Hasselbrink, Uni. DuE*) entwickelt und verwendet einen A/D-Wandler, der die Photospannung mit einer Auflösung von 12 Bit digitalisiert. Die Kommunikation mit dem Messcomputer erfolgt über einen Mikrocomputer (*PIC 18F2553, Microchip*), der die digitalisierte Photospannung als zwei 8 Bit Datenpakete kodiert. Zusätzlich kann mittels eines integrierten Vorverstärkers der Messbereich der Photodiode linear an die Maximalintensität des Laserlichts angepasst werden.

Der Laserleistungsdetektor arbeitet ebenfalls über die serielle Schnittstelle, arbeitet aber ähnlich wie die Funktionsgeneratoren über einen von Coherent entwickelten SCPI Befehlssatz. Zusätzlich wird über eine virtuelle serielle Verbindung auch die interne Ansteuerung der Kamera A ermöglicht. Hierzu zählt beispielsweise das Lesen und Setzen CCD-Chip spezifischer Einstellungen wie Einstellungen zur Analog- und Digitalverstärkung.

Für die Durchführung stationärer Heiz- und Kühlexperimente wird eine zweite Verschaltung realisiert, in welcher die Kamera B, der Heizdraht und der Thermistor zusammenarbeiten. Hierfür wird ein Steuerungsprogramm B entwickelt. In Abbildung 3.9 ist hierzu der Blockschaltplan gezeigt. Da es sich bei der Kamera B um eine konventionelle Videokamera handelt, wird eine Videoenkoderkarte (*Grabster AV 350MX, Terratec*) verwendet, um das Signal der Kamera zu erfassen. Die Konvertierung zweier Halbbilder (eng. field) in ein Vollbild (eng. frame) erfolgt mittels adaptivem Deinterlacing. Die Kommunikation mit dem Steuerungsprogramm B erfolgt über Microsofts DirectX.Capture-Klasse. Bei dem Heizdraht handelt es sich um einen ohmschen Widerstand, der strombegrenzt geregelt wird. Diese Aufgabe übernimmt ein programmierbares Labornetzteil (*PPS-11603, Voltcraft*), welches einen Strombereich von 0–5 A stufenlos bereitstellen kann. Die Kommunikation erfolgt über die serielle Schnittstelle.

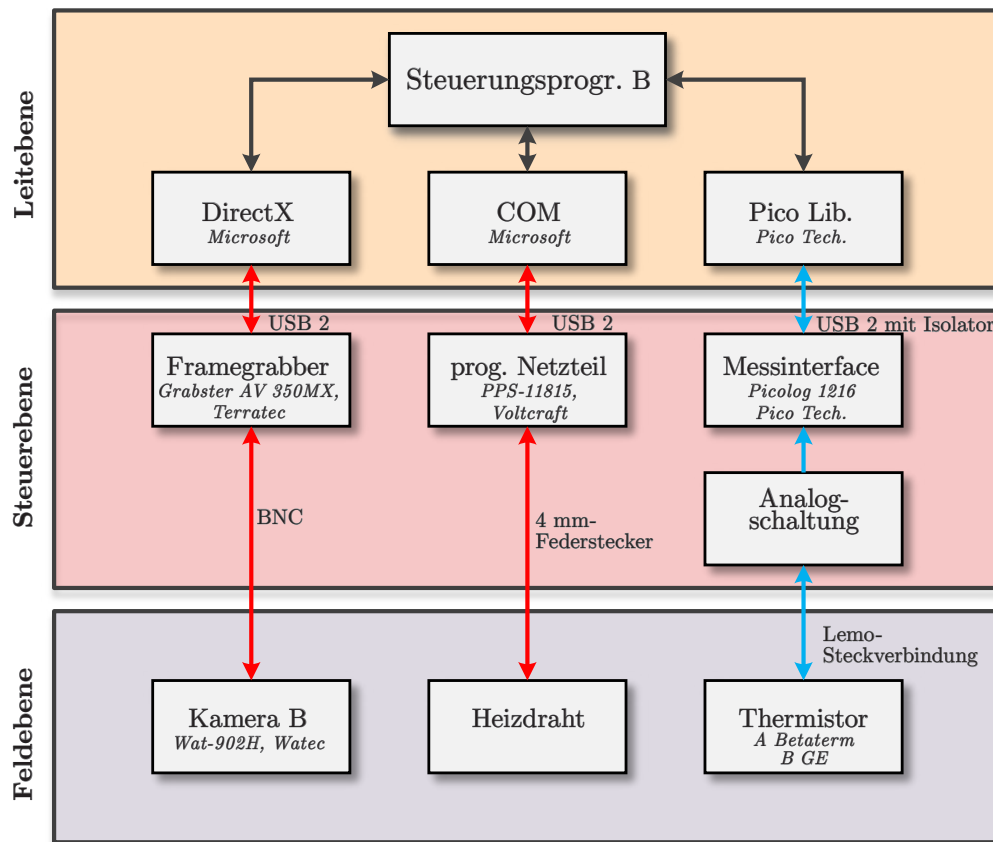


Abbildung 3.9: Blockschaltplan der Verschaltung von Kamera B, Heizdraht und Thermistor. Die Kommunikation erfolgt durch Steuerleitungen (rot), Kontrollleitungen (blau) oder programminterne Verbindungen (schwarz). Alle Geräte sind ohne Stromversorgung gezeigt.

Wie bereits angeführt werden zwei Thermistoren mit unterschiedlichen Arbeitsbereichen eingesetzt. Diese werden mit einer Analogschaltung mit konstanter Stromstärke von $100\ \mu\text{A}$ betrieben. Die Änderung des Widerstands erfolgt dann als Messung des Spannungsabfalls mittels eines Messinterfaces (*Picolog 1216 Pico Tech.*). Dieses kodiert die Spannung mit einer Messauflösung von 12 Bit. Um einen einwandfreien Betrieb zu gewährleisten, wird das Messinterface zusammen mit einem USB-Isolator (*C028149, Cesium*) betrieben, der eine galvanische Trennung zwischen Messinterface und Messcomputer vornimmt. Die Kommunikation mit dem Steuerungsprogramm B erfolgt durch eine vom Hersteller mitgelieferte dynamische Bibliothek.

Das Steuerungsprogramm B kann auch als Erweiterung zum Programm A eingesetzt werden, um beispielsweise die Temperatur der Flüssigkeit zu kontrollieren oder die Umgebungstemperatur während der dynamischen Laserexperimente anzuheben.

3.4.3. Kalibrierung und Justage

Einige der zuvor diskutierten Komponenten müssen vor dem Einsatz kalibriert werden. Für die Experimente zur dynamischen Lasermanipulation dient dies der Bestimmung der Laserleistung als Funktion der AOTF Spannung sowie der Umrechnung der digitalen Bildgröße des Kamerabildes in die physische Bildgröße des Sehfeldes. Für alle globalen Heizexperimente muss zusätzlich auch der Spannungsabfall am Thermistor als Funktion der Temperatur bestimmt werden.

Alle so erhaltenen Kalibrierkurven werden in die jeweiligen Steuerungsprogramme implementiert, sodass bei der Durchführung eines entsprechenden Experiments die Messgröße direkt in die relevante Endgröße umgerechnet wird.

3.4.3.1. Kameraschfeld

Die Abbildung der Oberfläche wird mit der programmierbaren Kamera A (Dalsa) durchgeführt. Diese besitzt eine digitale Bildgröße von $(1600 \times 1200) \text{ px}^2$. Um diesem Bildfeld eine physische Bildgröße zuordnen zu können, wird ein Objekt im Sehfeld der Kamera abgebildet, dessen Abmessungen bekannt sind.

In dieser Arbeit werden einfache Schmelzlinien zur Kalibrierung verwendet. Diese werden unter der Verwendung der Methode zur Laserstrukturierung (Kapitel 3.2.1) auf einem Silicium (100)-Wafer (*n-dotiert mit Phosphor, Siltronic*) mit einer Größe von $(10 \times 10 \times 0.55) \text{ mm}^3$ hergestellt. Der Wafer wird hierzu 5 Minuten im Ultraschallbad gereinigt und anschließend im Argongasstrom getrocknet. Es werden vier Gitter mit Linieneabständen von $5 \text{ }\mu\text{m}$, $10 \text{ }\mu\text{m}$, $20 \text{ }\mu\text{m}$ und $30 \text{ }\mu\text{m}$ erzeugt. Die Gitteraußenmaße betragen $(600 \times 600) \text{ }\mu\text{m}^2$, sodass sich Liniendichten von 240, 120, 60 und 40 Linien/Gitter ergeben. Die Strukturierung erfolgt bei einer Wellenlänge von 532 nm (grünes Licht) mit einer Schreibgeschwindigkeit von $10 \text{ }\mu\text{m/s}$ und einer Laserleistung von etwa 400 mW .

Der strukturierte Wafer wird auf einem Objektträger der Größe $(76 \times 24) \text{ mm}^2$ zentriert aufgeklebt, welcher auf dem motorisierten Linearverschiebetisch des Mikroskops positioniert ist. Die Oberfläche des Wafers wird mit Wasser benetzt und die verschiedenen Gitter mit beiden Wasserimmersionsobjektiven mikroskopiert. Dabei werden Standbilder in der vollen Kamerabildgröße von $(1600 \times 1200) \text{ px}^2$ aufgenommen. Anhand der Aufnahmen erfolgt dann die Ausmessung der Linienabstände in Pixeln (*image processing package, Igor Pro, Wavemetrics*). Hierzu wird eine horizontale Profillinie dem Bild entnommen, die alle dazu senkrechten Gitterlinien gleichmäßig kreuzt. Die unstrukturierten Gitterstege sind in der Abbildung hell, während die strukturierten aufgeschmolzenen Bereiche dunkel erscheinen. Im Linienprofil ergeben sich somit periodische Berge und Täler.

Für jedes Gitter erfolgt die arithmetische Mittelung über 10 Tal-Tal-Abstände. Somit wird eine gemittelte digitale Gitterkonstante a_{Digi} in $[\text{px}]$ angegeben, die der vorgegebenen realen Gitterkonstanten a_{Real} in $[\mu\text{m}]$ zugeordnet werden kann. Diese Auftragung ist in

Abbildung 3.10 gezeigt. Die Datenpunkte werden linear angefitet, wobei die Regressionsgeraden im Ursprung verankert sind. Die Steigung $da_{\text{Real}}/da_{\text{Digi}}$ entspricht dann dem Kalibrierungsfaktor, mit dem die digitale Bildgröße in Pixeln der Kamera in die reale physische Bildgröße in Mikrometern umgerechnet wird.

Für das Objektiv mit 10facher Vergrößerung beträgt die Steigung $0.5 \mu\text{m}/\text{px}$. D. h. das Bild besitzt eine Größe von $(800 \times 600) \mu\text{m}^2$. Im Fall des Objektivs mit 40facher Vergrößerung ist die Steigung $0.125 \mu\text{m}/\text{px}$, sodass sich die Bildgröße zu $(200 \times 150) \mu\text{m}^2$ ergibt. Der Fehler dieser Kalibrierung ist durch die Genauigkeit bei der Ausmessung und Mittelung über die Tal-Tal-Abstände limitiert. Dieser kann in guter Näherung mit etwa einem Pixel angegeben werden.

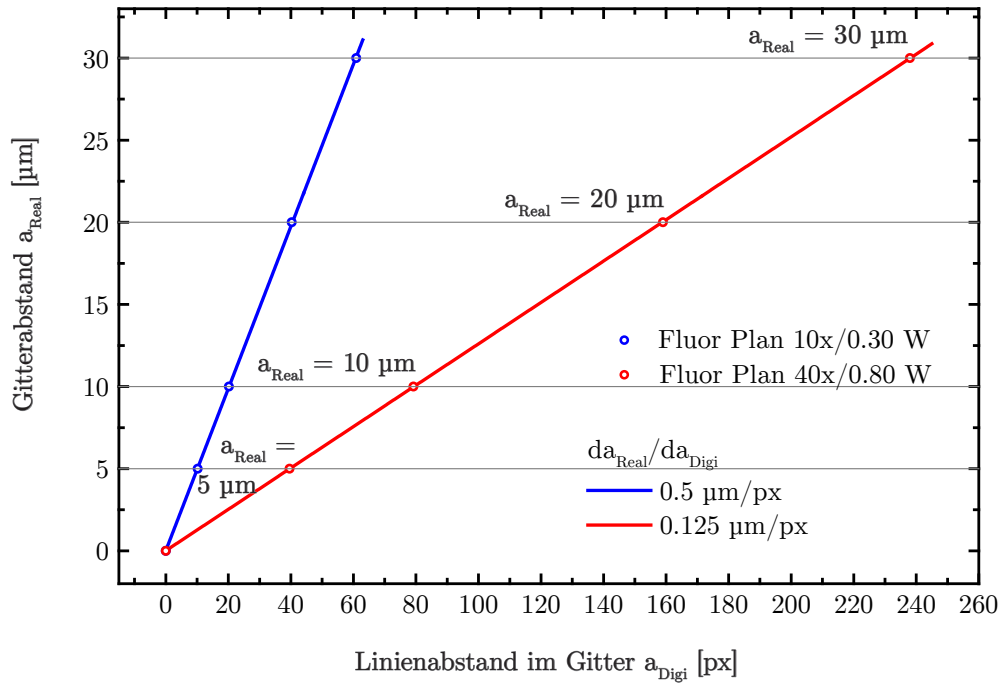


Abbildung 3.10: Zuordnung des gemittelten Linienabstandes a_{Digi} [px] im Kamerabild als Funktion des vorgegebenen Linienabstandes des Gitters a_{Real} [μm] (graue Linien). Die Steigung $da_{\text{Real}}/da_{\text{Digi}}$ des linearen Fits entspricht dem Kalibrationsfaktor [$\mu\text{m}/\text{px}$].

3.4.3.2. Thermistoren

Bei den beiden verwendeten Thermistoren handelt es sich um temperaturabhängige Heißeiterwiderstände. Heißeiter sind Thermistoren mit negativem Temperaturkoeffizienten. Dies bedeutet, dass der Widerstand des Leiters $R_{\text{Picolog}}(T)$ als Funktion zunehmender Temperatur abnimmt bzw. die Leitfähigkeit zunimmt. Für das Messinterface werden diese Heißeiter mit einem konstanten Strom von $100 \mu\text{A}$ versorgt und der Spannungsabfall $U_{\text{Picolog}}(T)$ gemessen. Zur Berechnung der Temperatur aus dem Spannungsabfall werden die invertierten Kalibrierungsfunktionen $T(U_{\text{Picolog}})$ beider Thermistoren erstellt, welche in das Steuerungsprogramm B implementiert werden. In Abbildung 3.11a) und b) sind diese Kennlinien für die verwendeten Thermistoren dargestellt.

Thermistor A (*MA100BF103A, GE*) besitzt einen Arbeitsbereich von $0\text{--}50^\circ\text{C}$. Die entsprechende Kennlinie $T(U_{\text{Picolog}})$ wird anhand der Widerstands-Temperatur-Tabelle des Herstellers rekonstruiert. Das Anfitten der Datenpunkte erfolgt im Arbeitsbereich $5\text{--}50^\circ\text{C}$ durch eine frei entfaltete logarithmische Funktion mit drei Fitparametern A, B und C. Die so gefundene empirische Gleichung ist in (3.2) unter Verwendung der Fitparameter dargestellt. In diesem Fitbereich beträgt die Korrelation > 0.9999 und der Fitfehler der Parameter 0.2% .

$$T[^\circ\text{C}] = 23.06388 - 20.50912 \cdot \ln(U_{\text{Picolog}}[V] - 0.0941) \quad (3.2)$$

Für den Thermistor B (*10K3A542i, Betaterm*) werden die vom Hersteller angegebenen Steinhart-Hart-Koeffizienten verwendet. Diese können in die entsprechende Steinhart-Hart-Gleichung (3.3) eingesetzt werden. Diese empirische Gleichung wurde von S. Steinhart und S. Hart entwickelt [224] und gibt das Temperatur-Widerstands Verhalten vieler Heißeiter in guter Näherung wieder. In dieser Gleichung wird die Temperatur als Reihe verschiedener logarithmischer Terme mit aufsteigender polynomischer Ordnung entwickelt. Das quadratische Glied wird zur Beschreibung dieses Thermistors ausgelassen.

$$T[^\circ\text{C}] = \left(\frac{1.12924 \cdot 10^{-3} + 2.34107 \cdot 10^{-3} \ln(10^4 \cdot U_{\text{Picolog}}[V])}{8.77547 \cdot 10^{-8} (\ln(10^4 \cdot U_{\text{Picolog}}[V]))^3} \right)^{-1} - 273 \quad (3.3)$$

In einem einfachen Heizexperiment wird eine parallele Messung mit beiden Thermistoren durchgeführt, um festzustellen, ob die gemessenen Temperaturen innerhalb der Genauigkeit der jeweiligen Spezifikation übereinstimmt. Hierzu werden diese in einem 100 ml Becherglas fixiert. Dieses wird mit Wasser befüllt, sodass beide Thermistoren vollständig bedeckt sind. Mit einem heizbaren Magnetrührer (*RCT basic IKAMAG, Ika*) wird das Wasser mit einem Magnetrührstäbchen durchmischt und langsam in etwa 10 Minuten

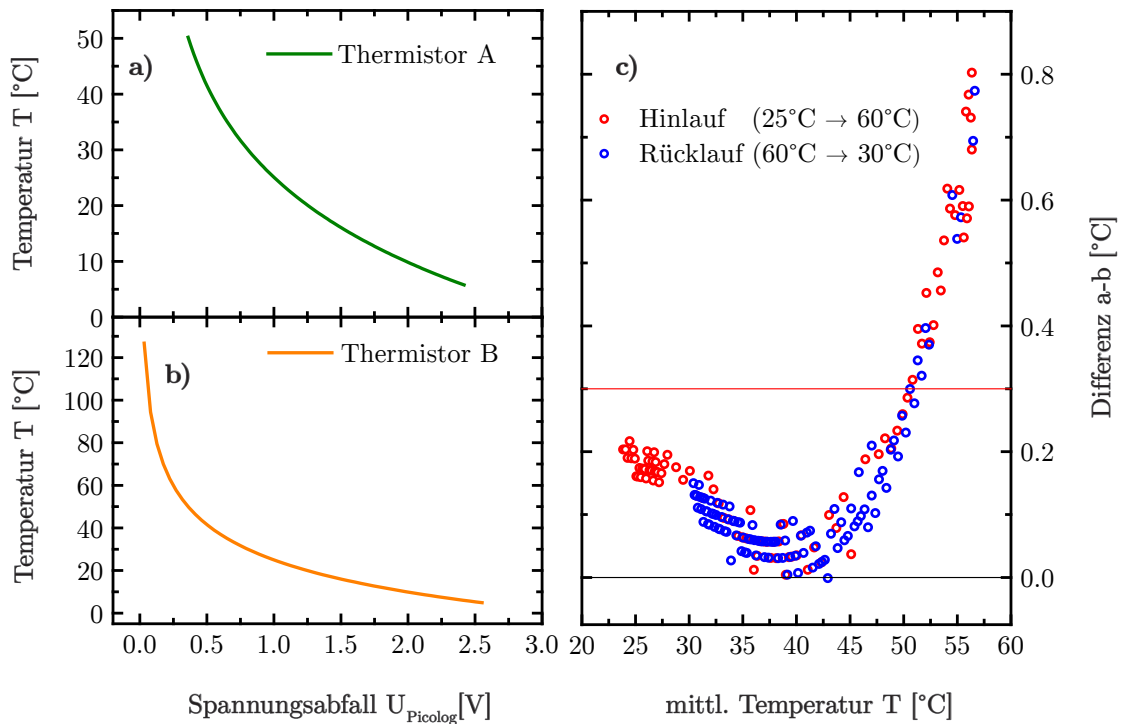


Abbildung 3.11: a) und b) Kennlinien $T(U)$ der verwendeten Thermistoren auf Basis der Gleichungen (3.2) und (3.3). c) Differenzkurve beider Thermistoren für einen Heizzyklus von $25^{\circ}\text{C} \rightarrow 60^{\circ}\text{C}$ (rote Punkte) und einen Kühlzyklus $60^{\circ}\text{C} \rightarrow 30^{\circ}\text{C}$ (blaue Punkte). Zur Übersicht wird nur jeweils jeder 20. Datenpunkte angezeigt.

auf 60°C erhitzt. Anschließend wird die Heizung ausgeschaltet, sodass die Temperatur auf etwa 30°C abfällt. Während dieses Hin- und Rücklaufs werden die Spannungsabfälle beider Thermistoren aufgezeichnet und mittels Gleichung (3.2) und (3.3) in eine entsprechende Temperatur umgerechnet. Zusätzlich wird die Temperatur des Wassers mit einem konventionellen Flüssigkeitsthermometer kontrolliert.

Die Differenz beider Kennlinien aus a) und b) wird gegen den jeweiligen Mittelwert der Temperatur aufgetragen. Die entsprechende Datenpunktwolke ist in Abbildung 3.11c) gezeigt. Aus dieser kann direkt abgelesen werden, für welchen Temperaturbereich beide Thermistoren eine gute Übereinstimmung zeigen oder auseinander driften.

Bis zu einer Temperatur von 50°C beträgt die Differenz $< 0.3^{\circ}\text{C}$. Diese Differenz korreliert gut mit den vom Hersteller angegebenen Fehlertoleranzen von $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ (für Thermistor A) und $\pm 0.25^{\circ}\text{C}$ (für Thermistor B). Darüber driften die Messwerte deutlich auseinander, weil dann der Arbeitsbereich des Thermistors A verlassen wird und die Berechnung auf Basis von Gleichung (3.2) nicht mehr gültig ist. Insgesamt liegen die Werte für Hinlauf und Rücklauf zufällig verteilt übereinander. Dies zeigt, dass beide Thermistoren kein Hystereseverhalten aufweisen.

3.4.3.3. Photodiode, AOTF, Leistungsdetektor

Die Laserleistung wird über die Steuerspannung des AOTF U_{AOTF} geregelt. Diese ist jedoch kein geeigneter Indikator, um die Laserleistung reproduzierbar einzustellen. Für die permanente Kontrolle der Laserleistung wird die in der Messstation integrierte Photodiode verwendet. Die Steuerspannung U_{AOTF} wird so eingestellt, dass die Photospannung der Photodiode für jedes Experiment identisch ist.

In Abbildung 3.12a) sind die gemessenen Kurven der Photodiodenspannung als Funktion der Steuerspannung U_{AOTF} gezeigt. Eine solche Messung wird durch das Steuerungsprogramm A automatisiert durchgeführt, indem die Steuerspannung von 0–10 V mit einer Steigung von 0.1 V/s erhöht und dabei jeweils ein Messwert für die Photodiodenspannung aufgezeichnet wird. Die Datenpunkte werden mit einer symmetrischen Sigmoidfunktion angefitet. Wie bereits dargelegt, wird die Photodiodenspannung mit einer Auflösung von 12 Bit digitalisiert. Für die Photodiodenspannung gilt daher der Arbeitsbereich $U_{\text{Photo}} = \{k \in \mathbb{N}^* \mid 0 \leq k \leq 4095\}$. Der Maximalwert bei einer Steuerspannung $U_{\text{AOTF}} = 10 \text{ V}$ entspricht einem Digitalwert von 3650 ± 10 , somit deckt der Arbeitsbereich der Photodiode gut den Arbeitsbereich des AOTF ab. Die Kalibrierung erfolgt mit Hilfe von zwei Metallinterferenzspiegeln (rot: 10 %, blau: 100 % Reflexion, bei $\lambda = 532 \text{ nm}$). Da sich die Messstation vor dem Spiegel befindet, ist die gemessene Photospannung der Photodiode immer die gleiche. Die Photodiode ist jedoch nur ein Hilfsmittel, das zur Kontrolle der Laserleistung in jedem Experiment dient.

Die verwendeten tatsächlichen Laserleistungen werden mit dem Laserleistungsdetektor vor dem fokussierenden Objektiv gemessen. Die entsprechende Kalibrierung ist in Abbildung 3.12b) gezeigt. Die nutzbare Gesamtleistung beträgt 110.2 mW, wenn der 100 % Spiegel eingesetzt wird und 10.5 mW im Fall des 10 % Spiegels.

Die Korrelation der tatsächlichen Laserleistung als Funktion der digitalisierten Photodiodenspannung ist in Abbildung 3.12c) dargestellt. Die Messpunkte werden linear angefitet und die Fitparameter der Steigung in das Steuerungsprogramm A implementiert. Die Fitgeraden verlaufen dabei durch den Ursprung des Koordinatensystems, da bei $U_{\text{Photo}} = 0$ auch die tatsächliche Laserleistung $P = 0 \text{ mW}$ beträgt. Im Fall des 10 % Spiegels beträgt die Steigung 0.0029 mW/rel. Eine Photospannung von 100 relative Einheiten entspricht etwa 0.3 mW. Im Fall des 100 % Spiegels ist die Steigung etwa eine Größenordnung größer, sodass 100 relative Einheiten einer Laserleistung von 3 mW entsprechen (Steigung der Fitgeraden: 0.0302 mW/rel). Der Korrelationskoeffizient des Fits liegt bei > 0.9999 und der relative Fehler der Steigungen ist $< 0.1 \%$.

Die Verlustleistung des Objektivs wird bestimmt, indem mit dem Laserleistungsdetektor zusätzlich hinter dem Objektiv gemessen wird. Wie bereits erläutert ist die laterale Position des Objektivs im Kondensorhalter in gewissen Maßen einstellbar. Für die durchgeführten Experimente ergeben sich zwei verschiedene Objektivpositionen, je nachdem, ob im Auflicht mit dem Wasserimmersionsobjektiv mit 10facher oder 40facher Vergröße-

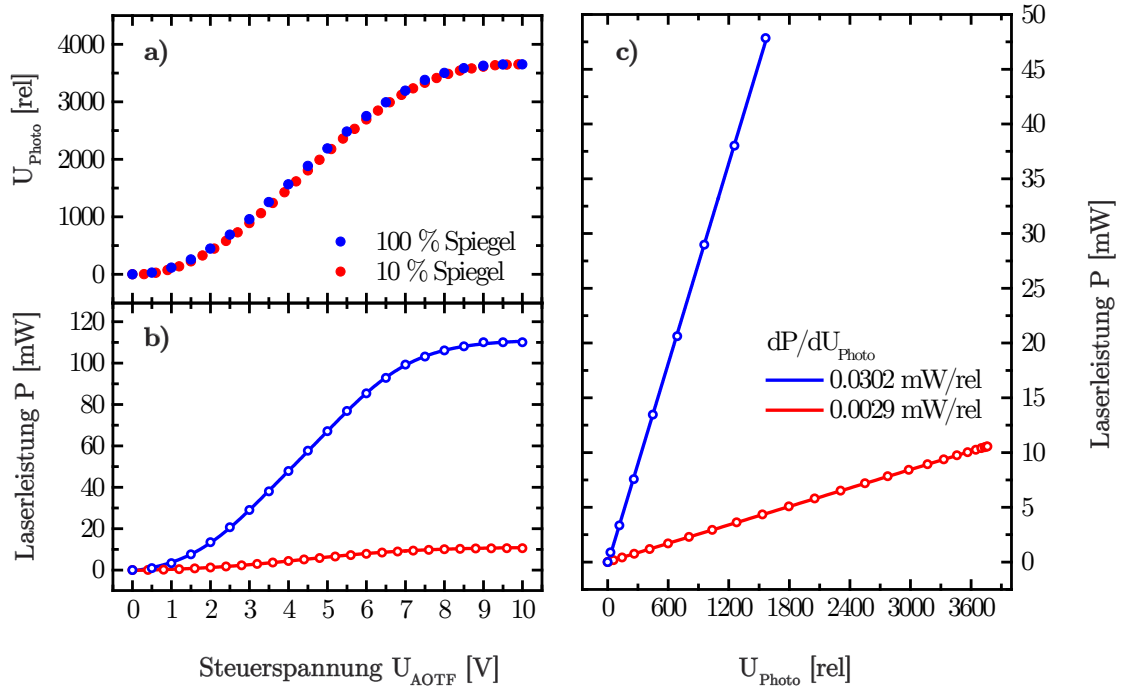


Abbildung 3.12: a) und b) Zuordnung von Intensität der Photodiode und tatsächlicher Laserleistung (vor dem fokussierenden Objektiv) als Funktion der Steuerspannung des AOTF. Die Daten werden mit einer symmetrischen Sigmoidfunktion angefitet. c) Direkte Zuordnung der tatsächlichen Laserleistung als Funktion der Intensität der Photodiode. Zur Übersicht wird nur jeweils jeder 30. Datenpunkt gezeigt. Es werden zwei Metallinterferenzspiegel mit 95 % Reflexion (blau) und 10 % (rot) verwendet.

rung mikroskopiert wird. Der Grund liegt darin, dass beide Wasserimmersionsobjektive im Revolver des Mikroskops fest verankert sind und nicht aufeinander abgestimmt werden können.

Die Position des fokussierenden Objektivs wird so gewählt, dass der Laserstrahl jeweils mittig auf die linke Sensorhälfte der Kamera auftrifft. Der direkte Abstand zwischen beiden Spotpositionen beträgt $215 \mu\text{m}$. Auf der Position des 10fach Objektivs beträgt die tatsächliche Laserleistung 7.93 mW und auf der Position des 40fach Objektivs 8.01 mW bei jeweils $U_{\text{Photo}} = 3650$. Der absolute Leistungsunterschied, welcher durch die Positionierung des fokussierenden Objektivs gemacht wird, ist somit ein vernachlässigbarer Fehler und liegt im Bereich des Spitze-Spitze-Rauschens des Lasers. Somit können Experimente, welche mit unterschiedlichem Wasserimmersionsobjektiv durchgeführt werden, miteinander verglichen werden.

Die Laserleistung wird somit durch das fokussierende Objektiv von 10.5 mW auf etwa 8 mW abgeschwächt. Damit beträgt die Verlustleistung etwa 2.5 mW bzw. 24% .

3.4.3.4. Fokusjustage

Neben der lateralen Position des fokussierenden Objektivs im Kondensorhalter muss die axiale Position des Halters so angepasst werden, dass der Fokuspunkt des fokussierten Laserstrahls direkt auf der dünnen Titan- und Siliciumschicht des Substrats liegt. Hierzu wird sowohl der Laserstrahl selbst sowie die thermoresponsive Polymerschicht auf der Oberfläche als Hilfsmittel verwendet. Die Justage der Position des fokussierenden Objektivs erfolgt dabei in mehreren Schritten. Zunächst wird die Oberfläche der Probe in der Bildebene der Kamera scharf gestellt und anschließend die Beleuchtungsquelle ausgeschaltet.

Falls die Probe Defektstellen besitzt, d. h. lokale Areale in welchen die Titan/Siliciumschicht fehlt, kann zunächst dort eine Vorfokussierung durchgeführt werden. Unter Verwendung des Kerbfilters wird das fokussierende Objektiv entlang der z-Achse höhenverstellt, sodass der Fokuspunkt des Laserstrahls durch die Oberfläche des Substrats fährt. Liegt der Fokus genau auf der Oberfläche des Glassubstrats, wird dieser als kleiner Spot scharf von der Kamera abgebildet.

Anschließend wird die Position angefahren, an welcher Experimente zur dynamischen Lasermanipulation durchgeführt werden. Da die Probe nicht plan aufliegt, kann sich die axiale Position des fokussierten Laserstrahls relativ zur Probenoberfläche ändern. D. h. die Probe läuft dann aus dem Fokus heraus. Daher muss an der Messposition eine Neujustage erfolgen. Wie bereits in Kapitel 3.4.3 dargestellt, ist die Titanschicht gegenüber dem fokussierten Laserstrahl optisch nahezu undurchlässig. Etwa $1.4 \cdot 10^{-2} \%$ des Lichts werden durch die Schicht transmittiert. Um dieses Licht sichtbar zu machen, wird der Kerbfilter aus dem optischen Strahlengang wieder herausgenommen und die Bildfrequenz der Kamera von 25 Hz auf 10 Hz abgesenkt. Die Verschlusszeit wird auf 10–50 ms erhöht und die Laserleistung maximal eingestellt. Anschließend wird die Position des Kondensorhalters vorsichtig korrigiert. Liegt der Fokuspunkt des Laserstrahls in der Titan/Siliciumschicht, wird dies durch einen kleinen schwachen Spot in der Kamera dargestellt. Dieser verschwindet, wenn die Titan- und Siliciumschicht aus dem Fokus nach unten oder oben hin herausbewegt wird.

Zur Kontrolle der Fokusposition wird zusätzlich auch die zu manipulierende Polymerbürstenschicht an der Oberfläche verwendet. Befindet sich die Probe genau im Fokus des Laserstrahls, wird eine kreisförmige verfärbte Fläche auf der thermoresponsiven Polymerschicht beobachtet (siehe Kapitel 4.1.2.1). Falls der Fokus ober- oder unterhalb der Probe liegt, ändert sich die Geometrie zu einer Ellipse. Im Fall der Proben, auf welchen an der Oberfläche eine Carbonsäureschicht aufgebracht wurde, werden an dünnen Stellen der Schicht konzentrischen Schmelzkreise oder -ringe beobachtet, wenn das Substrat im Fokus ausgerichtet ist.

3.4.4. Stabilitätstests

Für die in Kapitel 3.5 durchgeführten Experimente muss gewährleistet sein, dass die verwendeten Komponenten über die Dauer des jeweiligen Experiments eine hohe Stabilität aufweisen. Insbesondere gilt dies für den Laserstrahl und die Laserleistung sowie für die verwendeten Beleuchtungsquellen. Im Folgenden wird hierzu die Langzeitstabilität von Laserleistung und Beleuchtungsquelle bestimmt sowie die Qualität des fokussierten Laserstrahls quantifiziert.

3.4.4.1. Laserstrahlqualität und -charakteristik

Für den fokussierten Laserstrahl, der zur dynamischen Lasermanipulation der thermoresponsiven Polymerbürsten verwendet wird, wird sowohl das radiale Intensitätsprofil im Fokus (Abbildung 3.13), als auch das axiale Strahlprofil entlang der Strahltaile (Abbildung 3.14) charakterisiert.

Zunächst wird das allgemeine Verfahren zur Messung des radialen Strahlprofils erläutert. Hierzu wird ein kamerabasiertes Strahlprofilmessgerät (*Spiricon SP620U*, *Ophir*) verwendet, welches mit einem $1/1.8''$ -CCD-Chip ausgestattet ist. Dieser besitzt eine digitale Bildgröße von (1600×1200) px² und nutzt zur Darstellung eine Farbtiefe von 12 Bit. Die Kalibrierung des Sehfeldes erfolgt analog zur Dalsa-Kamera (Kapitel 3.4.3.1) mit Gittern aus Schmelzlinien. Zur Aufnahme des Strahlprofils wird diese Kamera anstelle der Watec-Kamera am Okularausgang des Binokulartubus montiert. Der Laserstrahl wird durch das Objektiv in eine virtuelle Ebene fokussiert, wo sich normalerweise die Probe befindet. Anschließend wird das virtuelle Bild des Fokuspunkts mit dem Mikroskopaufbau unter Verwendung der Spiricon-Kamera mikroskopiert. Hierfür wird anstelle der Wasserimmersionsobjektive ein hochauflösendes Mikroskopobjektiv (*MPlan-Apo 150x NA = 0.95*, *Nikon*) verwendet, welches den Fokuspunkt so weit vergrößert, dass dieser etwa 20 % des Kamerasehfeldes ausnutzt. Die Beleuchtungsquelle bleibt während dieses Experiments ausgeschaltet. Über die Steuerspannung wird der AOTF so geregelt, dass die Intensität des Lasers den digitalen Helligkeitsbereich der Kamera mit $\{k \in \mathbb{N}^* \mid 0 \leq k \leq 4095\}$ vollständig abdeckt. Für die allgemeine Darstellung der Intensitätsprofile erfolgt eine Skalierung der 12 Bit Darstellung auf den Bereich $\{k \in \mathbb{R} \mid 0 \leq k \leq 1\}$.

In Abbildung 3.13 ist das gemessene radiale Intensitätsprofil des gaußförmigen Lasers im Fokuspunkt als zwei- und dreidimensionaler Konturplot mit Regenbogen-Farbpalette abgebildet. Zur Bestimmung des minimalen Spotdurchmessers d_{Min} werden jeweils eine horizontale und eine vertikale Profillinie entnommen, die durch das Zentrum der maximalen Laserintensität I_{Max} laufen und diese skaliert. Die Datenpunkte dieser Profillinien werden mit der Gleichung (2.24) angefitet. Die freien Fitparameter sind d_{Min} und I_{Max} . Der Wert für I_{Max} beträgt aufgrund der Skalierung in beiden Fällen 1 mit einem Fehler $< 0.5\%$. Die Werte für d_{Min} in horizontaler und vertikaler Richtung betragen $2.90 \mu\text{m}$ und $2.81 \mu\text{m}$ mit

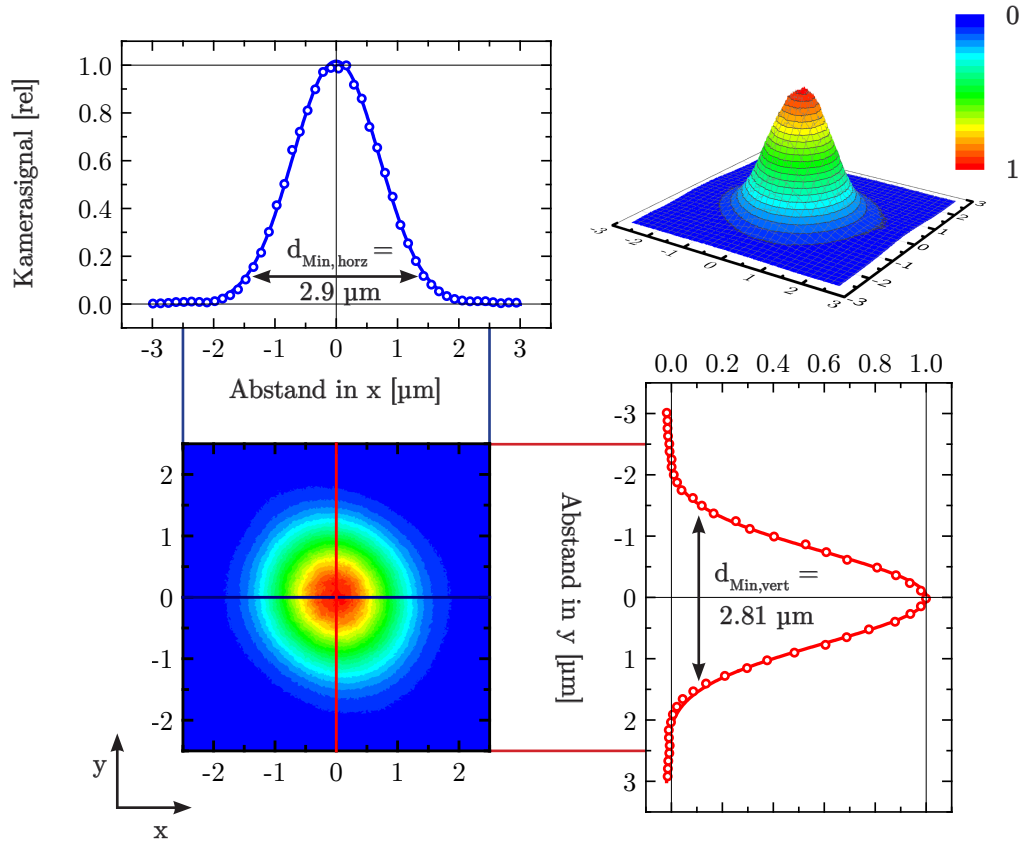


Abbildung 3.13: Relatives Intensitätsprofil $I(r)$ des fokussierten Laserstrahls im Fokuspunkt. Es wird ein horizontaler (blau) und vertikaler (rot) Schnitt durch das Zentrum gemacht. Die Datenpunkte werden mit Gleichung (2.24) angefitet und so d_{Min} bestimmt.

einem Fitfehler von $< 0.01 \mu\text{m}$. Der Unterschied liegt darin begründet, dass das radiale Intensitätsprofil nicht ganz gaußförmig ist, sondern aufgrund der verwendeten Optiken einen leichten Astigmatismus aufweist. In guter Näherung kann der mittlere minimale Spotdurchmesser mit $d_{\text{Min}} = 2.85 \mu\text{m} \pm 0.05 \mu\text{m}$ angegeben werden. Der Spot ist somit etwa 30 % größer, als auf Basis von Gleichung (2.26) und (2.28) in Kapitel 2.4.1 theoretisch abgeschätzt.

Für die Messung des axialen Strahlprofils wird mit dem abbildenden Objektiv schichtweise durch die Strahltaile gefahren. Dazu wird unter Verwendung des Feintriebs eine Bewegung in $0.5 \mu\text{m}$ Schritten durch den Fokuspunkt von $z = -18 \mu\text{m}$ bis $z = +18 \mu\text{m}$ durchgeführt. An jedem Schritt erfolgt die Aufnahme des radialen Intensitätsprofils. So werden 72 einzelne Intensitätsprofile als Funktion der axialen z -Koordinate erhalten. Aus jedem Intensitätsprofil erfolgt die Entnahme einer horizontalen Intensitätsprofilinie, analog zur Auswertung des einzelnen radialen Intensitätsprofils im Fokuspunkt. Diese werden aneinander geheftet, sodass ein Konturplot entlang der z -Achse gebildet wird. Dieser ist in Abbildung 3.14 links gezeigt. Jede einzelne Pixelzeile mit einem Abstand von $0.5 \mu\text{m}$ zueinander entspricht somit einer Profilinie. Für jede Zeile wird der $1/e^2$ -Durchmesser

ausgewertet, indem die Datenpunkte mit Gleichung (2.24) angefitet werden. In Abbildung 3.14 rechts wird dann $-\omega_{1/e^2}$ und ω_{1/e^2} gegen die z -Koordinate aufgetragen. So wird die Strahltaile um den Fokuspunkt herum rekonstruiert. Anhand dieser kann nun auch die Rayleigh-Länge z_r ausgemessen werden. Diese ist der Abstand vom Fokuspunkt bis zu dem Punkt, an welchem der Durchmesser gerade um den Faktor $\sqrt{2}$ zunimmt. Die experimentell bestimmte Rayleigh-Länge beträgt $z_r = 8 \mu\text{m}$. Auf Basis von Gleichung (2.29) beträgt der theoretische Erwartungswert der Rayleigh-Länge etwa $13 \mu\text{m}$.

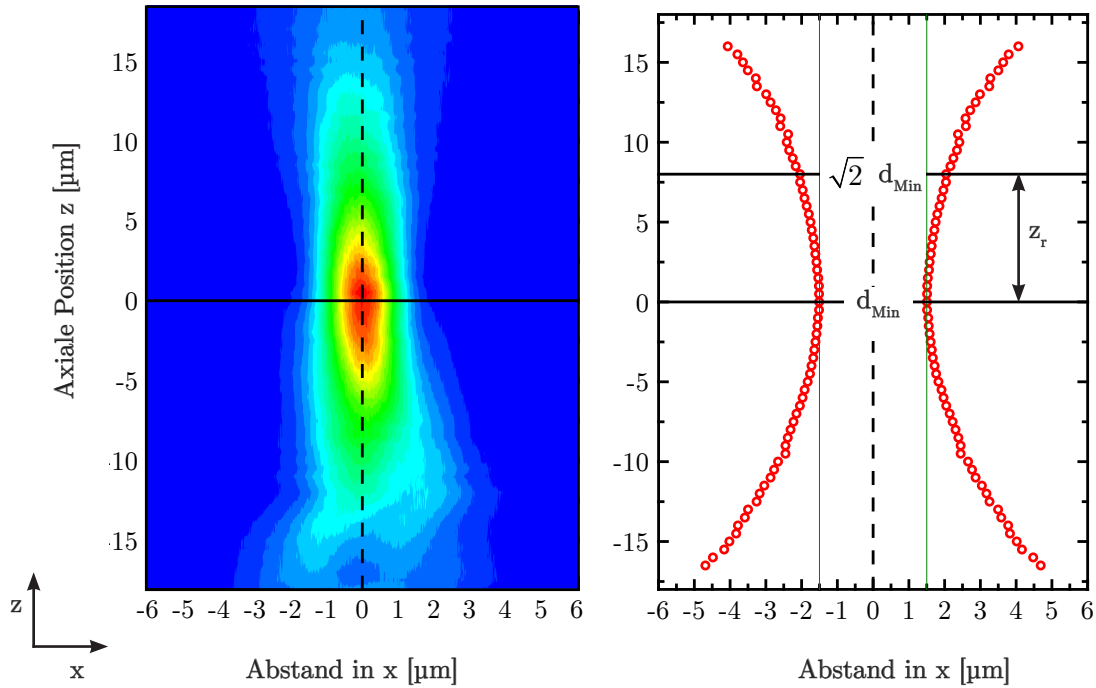


Abbildung 3.14: Links: Konturplot des axialen Strahlprofils zusammengefügt aus einzelnen horizontalen Intensitätsprofilen im Abstand von $0.5 \mu\text{m}$ entlang der z -Achse. Rechts: Rekonstruktion der Strahltaile durch Anfiten aller Profillinien mit Gleichung (2.24) und Auftragung des jeweiligen $1/e^2$ -Strahldurchmessers d_{1/e^2} als Funktion z -Koordinate. Bei $z = 0 \mu\text{m}$ (im Fokuspunkt) befindet sich der minimale $1/e^2$ -Spotdurchmesser d_{Min} .

3.4.4.2. Stabilität der Laserleistung

Für die dynamischen Lasermanipulationsexperimente muss gewährleistet sein, dass die Laserleistung über die Dauer des Experiments stabil ist, d. h. möglichst schwankungsarm bereitgestellt wird. Hierfür wird ein Stabilitätstest durchgeführt, bei dem die Laserleistung nach Einschalten des Lasers mit dem Laserleistungsdetektor vor der Eintrittsöffnung des Objektivs am Ausgang des Durchlichtstrahlengangs über einen Zeitraum vom 30 Minuten verfolgt wird. Die absolute Laserleistung als Funktion der Zeit ist in Abbildung 3.15 für zwei verschiedene Laserleistungen, d. h. für zwei verschiedene AOTF-Steuerspannungen gezeigt. Es wird in beiden Diagrammen die gleiche y-Skalierung gewählt. Sofort nach

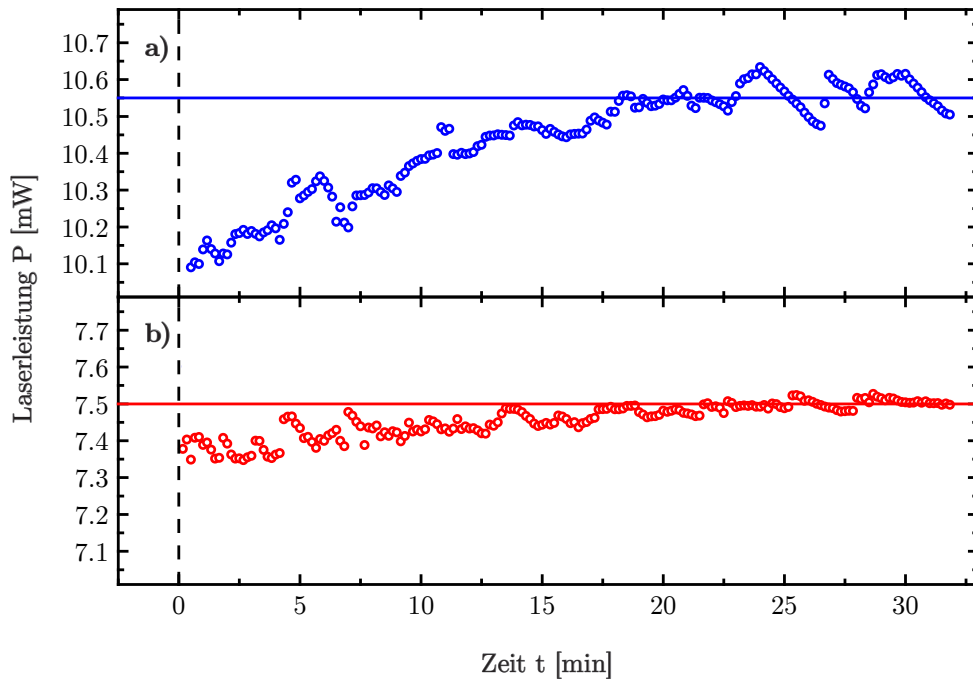


Abbildung 3.15: Zeitlicher Verlauf der Laserleistung nach Einschalten bei $t = 0$ Minuten. a) $U_{AOTF} = 10$ V. b) $U_{AOTF} = 5.5$ V. Der Mittelwert der erreichten Endleistung (über 20–30 Minuten) ist durch eine horizontale Linie gezeigt. Für die Darstellung ist jeder 20. Datenpunkt gezeigt.

dem Einschalten läuft der Laser bereits bei etwa 95–97 % der erreichbaren Endleistung. Es dauert jedoch noch etwa 15–20 Minuten bis diese tatsächlich erreicht wird. Für alle Experimente wird daher mindestens 25–30 Minuten nach Einschalten des Lasers bis zur Durchführung gewartet. Kontrollmessungen nach 40, 60 und 90 Minuten zeigen, dass sich die Laserleistung dauerhaft konstant bleibt.

Im Zeitintervall 25–30 Minuten werden die entsprechenden Datenpunkte gemittelt und das RMS-Rauschen (eng. root mean square) sowie das Spitze-Spitze-Rauschen bestimmt. Der Mittelwert ist als horizontale Linie dem Diagramm hinzugefügt. Im oberen Fall wird die Steuerspannung des AOTF soweit erhöht, dass die Photodiode eine Photospannung von 3650 misst. Die gemittelte Endleistung beträgt, wie bereits in Kapitel 3.4.3.3 angegeben, 10.5 mW. Das RMS-Rauschen beträgt ± 0.04 mW und das Spitze-Spitze-Rauschen etwa 0.125 mW. Im unteren Fall wird eine zweite Messung mit einer Photodiodenspannung von 2200 durchgeführt, sodass sich eine Endleistung von 7.5 mW ergibt. Das RMS-Rauschen beträgt dann ± 0.015 mW und das Spitze-Spitze-Rauschen etwa 0.05 mW und ist um mehr als einen Faktor zwei kleiner als bei $U_{Photo} = 3650$.

Beide RMS-Rauschwerte liegen innerhalb der vom Hersteller angegebenen RMS-Stabilität von $< 1\%$. Für alle durchgeführten Experimente wird die Laserleistung mit einer Genauigkeit von ± 0.1 mW gemessen.

3.4.4.3. Qualität und Charakteristik der Beleuchtungsquellen

In dieser Arbeit kommen als Lichtquellen eine Halogenlampe und eine LED-Beleuchtung zum Einsatz (Kapitel 3.4.1). Für die Rechnungen zur Reflektivitätsänderung als Funktion des Quellverhältnisses (Anhang 6.3) ist es notwendig die Emissionsspektren beider Beleuchtungsquellen zu kennen. Die Bestimmung dieser erfolgt mit einem UV/VIS/NIR-Spektrophotometer (*Lambda 950, PerkinElmer*). Hierzu werden die internen Lichtquellen des Spektrophotometers ausgebaut. Stattdessen werden die zu untersuchenden Beleuchtungsquellen am Eingang des ersten Monochromators positioniert. Gemessen wird die absolute Energie der Beleuchtungsquelle als Funktion der Wellenlänge im Bereich von 250–800 nm. Die Messung erfolgt mit einer Messauflösung und einer Spaltbreite von jeweils 1 nm. Für den Detektor wird ein interner Verstärkungsfaktor von 60 bei einer Integrationszeit von 0.16 s gewählt.

In Abbildung 3.16 sind die Emissionsspektren für die Halogenlampe bei verschiedenen Leistungsaufnahmen gezeigt. Das Signal jeder Kurve ist skaliert, sodass für die relative Emission $E_m(\lambda) = \{k \in \mathbb{R}^* \mid 0 \leq k \leq 1\}$ gilt. Erwartungsgemäß für einen schwarzen Strahler ergibt sich eine breite Verteilung der Wellenlängen bis in den infraroten Bereich mit einem Hauptmaximum im sichtbaren Bereich bei etwa $\lambda = 538$ nm. Eher untypisch für eine Halogenlampe sind die zwei kleineren Schultern links neben diesem Hauptmaximum. Vermutlich ist dieses auf eine spezifische Beschichtung der Halogenlampe durch den Hersteller zurückzuführen.

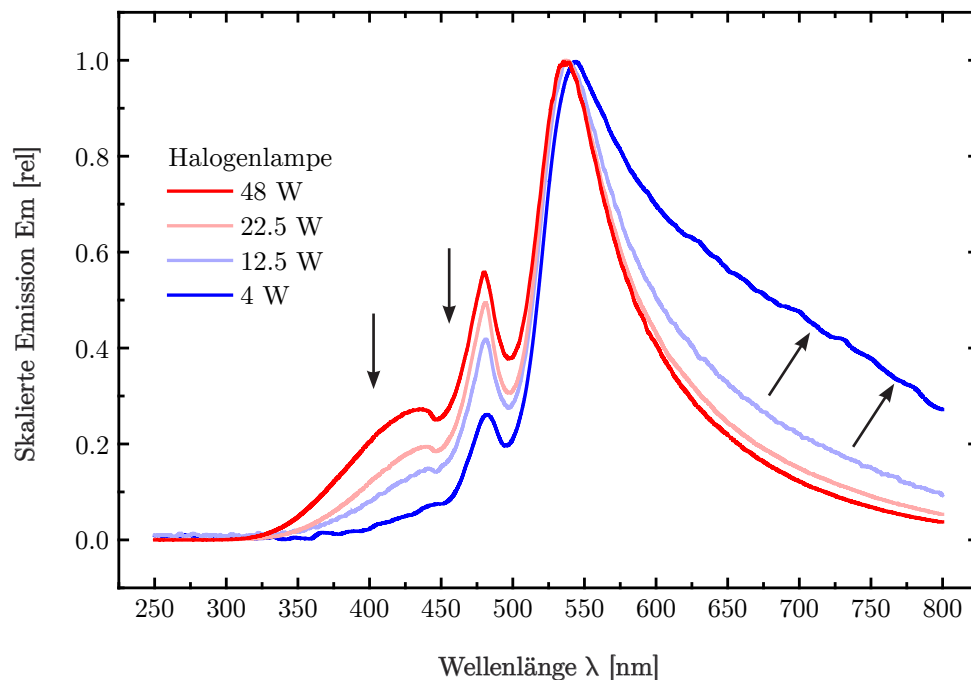


Abbildung 3.16: Skalierte Emissionsspektren der Halogenlampe für verschiedene Leistungsaufnahmen. Absteigend von 48 W (rot) bis 4 W (blau). Die Pfeile deuten die Rotverschiebung an, die bei kleineren Leistungsaufnahmen auftritt.

Die Variation der Leistungsaufnahme zeigt, dass Leistungen im Bereich von 22.5–48 W keine signifikante Auswirkung auf die Form des Emissionsspektrums haben. Dies ist der Bereich, in welchem die Halogenlampe während der Experimente betrieben wird. Erst bei kleineren Leistungsaufnahmen von beispielsweise 12.5 und 4 W tritt eine erwartete Rotverschiebung ein. Die Intensität der kleineren Schultern im blauen Spektralbereich nimmt deutlich ab, während der Anteil der Kurve im roten Spektralbereich zunimmt.

In Abbildung 3.17 (grün) ist das Emissionsspektrum der LED gezeigt. Diese zeigt erwartungsgemäß ein Spektrum mit einer typisch kaltweißen Farbtemperatur, das im Gegensatz zur Halogenlampe weder im ultravioletten noch im infraroten Spektralbereich emittiert. Die Emissionsmaxima liegen bei $\lambda = 475$ nm und $\lambda = 530$ nm. Zusätzlich besteht die Möglichkeit das Spektrum der LED einzuschränken, indem der Kerbfilter in den Strahlengang gesetzt wird. Das Transmissionsspektrum dieses Filters ist ebenfalls dargestellt (grau). Dieser besitzt eine sehr schmale Absorptionsbande bei 532 nm mit einer Breite von ± 30 nm auf halber Höhe.

Die Filterung des Lichts der LED mit dem Kerbfilter führt dazu, dass die Bande bei $\lambda = 532$ nm größtenteils blockiert wird. Es resultiert eine LED mit einem eingeschränkttem Spektrum im blauen Spektralbereich (violett).

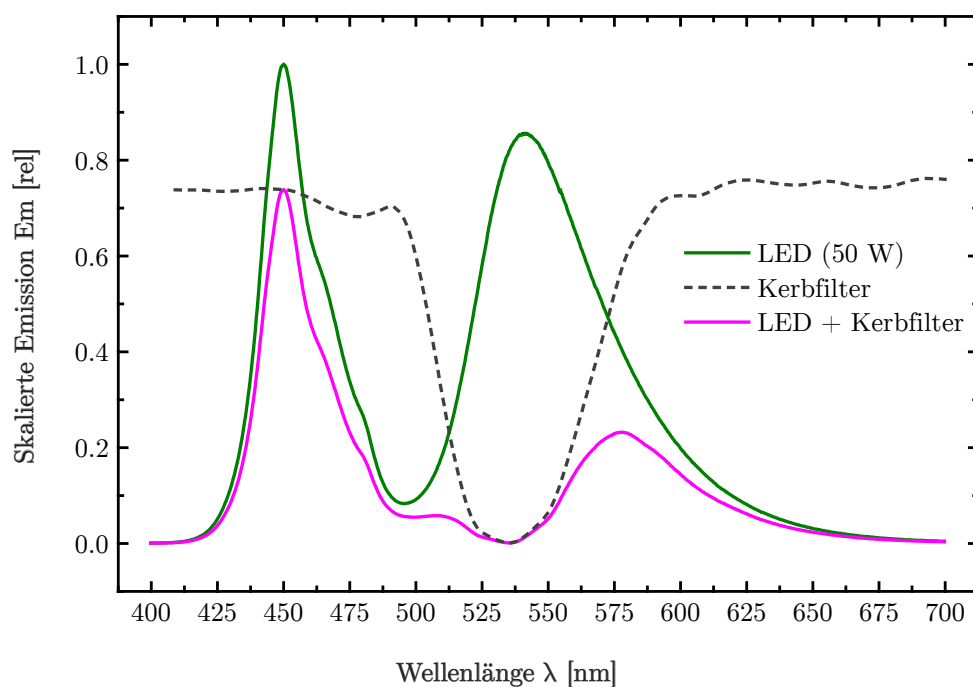


Abbildung 3.17: Skaliertes Emissionsspektrum der LED bei maximaler Leistungsaufnahme (grün). Zusätzlich gezeigt ist das Transmissionsspektrum des Kerbfilters (grau). Aus beiden ergibt sich das eingeschränkte Emissionsspektrum der LED unter Verwendung des Kerbfilters (magentafarben).

3.4.4.4. Stabilität der Beleuchtungsquelle

Über die Dauer des jeweils durchgeführten Experiments muss sichergestellt werden, dass die verwendeten Beleuchtungsquellen konstant arbeiten, da ansonsten die Auswertung des Messsignals oder Hintergrundabzüge nicht ohne weiteres möglich sind. Die zeitliche Entwicklung der Leuchtintensität ist in Abbildung 3.18 für beide Lichtquellen gezeigt. Zur Messung wird der Laserleistungsdetektor bei $\lambda = 532 \text{ nm}$ verwendet. Die gemessene Leuchtintensität entspricht somit nur einem Teil der tatsächlichen abgegebenen Intensität. Für dynamische Lasermanipulationsexperimente wird die Halogenlampe verwendet, da hier viel Licht benötigt wird (aufgrund der verwendeten kurzen Verschlusszeiten von bis zu $100 \text{ }\mu\text{s}$). Die Halogenlampe (Abbildung 3.18a) besitzt kein stabiles Langzeitverhalten, sondern driftet nach Einschalten um $5.96 \text{ }\mu\text{W/s}$. Dieser Drift ist jedoch für die Zeitdauer eines stroboskopischen Experiments vernachlässigbar klein. Innerhalb einer typischen Experimentdauer von 16 s beträgt der relative Drift nur 0.15% .

Für die stationären Heiz- und Kühlexperimente, die sich auf einer Zeitskala von $20\text{--}60 \text{ Minuten}$ abspielen, eignet sich die Halogenlampe nicht. Hierfür wird die LED eingesetzt. Nach Einschalten bei $t = 0 \text{ Minuten}$ erreicht diese etwa 98% der erreichbaren Endleistung, jedoch erst nach etwa 30 Minuten läuft diese stabil mit einem RMS-Rauschen von 0.05% . Diese ist daher eine ausgezeichnete stabile Lichtquelle, um über längere Zeiträume Messungen durchzuführen.

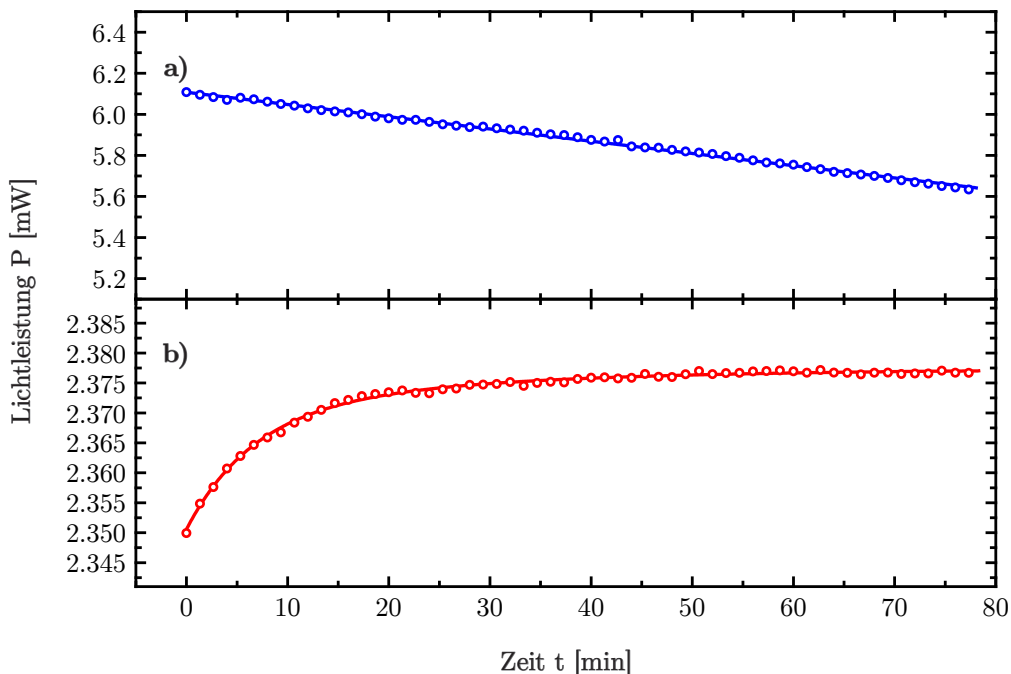


Abbildung 3.18: Zeitlicher Verlauf der Leuchtintensität der verwendeten Beleuchtungsquellen nach Einschalten bei $t = 0 \text{ Minuten}$. a) Halogenlampe bei 60 W und linearer Fit der Daten. b) LED bei 50 W und exponentieller Fit der Daten. Für die Darstellung ist nur jeder 20. Datenpunkt gezeigt.

3.5. Experimentelle Durchführung

Für die Untersuchung von Thermodynamik und Kinetik thermoresponsiver Polymerbürsten werden verschiedene stationäre und dynamische Experimente durchgeführt. Die Messung des Quellgrads als Funktion der Temperatur und die Bestimmung der LCST erfolgt durch stationäre Heiz- und Kühlexperimente unter Verwendung des Heizdrahts.

Darüber hinaus werden im Wesentlichen zwei dynamische Lasermanipulationsexperimente durchgeführt. Mit kontinuierlich fokussiertem Laserlicht erfolgt die permanente lokale Erwärmung der Substratoberfläche, um beispielsweise ein permanentes lokales Kollabieren der thermoresponsiven Polymerschicht zu induzieren. Unter Verwendung der zuvor bestimmten LCST können so stationäre Temperaturprofile an der Oberfläche bestimmt werden. Als Temperaturreferenz werden dünne Schichten aus Carbonsäuren, deren Schmelzpunkt bekannt ist, lokal geschmolzen, um das stationäre Temperaturprofil an der Oberfläche zu verifizieren.

Mit gepulstem fokussiertem Laserlicht im stroboskopischen Betrieb wird die Schaltkinetik sowie die quasistationäre Thermodynamik des thermoresponsiven Polymerfilms untersucht. Unter Zuhilfenahme der erstellten stationären Temperaturprofile wird schließlich die Temperaturabhängigkeit der Schaltkinetik charakterisiert.

Für die Auswertung der Experimente wird für diese Arbeit ein Auswerteprogramm entwickelt. Dieses wurde in der Programmiersprache Object Pascal in der Entwicklungsumgebung Delphi XE2 (*Embarcadero*) geschrieben. In diesem Kapitel werden die allgemeinen mathematischen Schritte zur Auswertung dargestellt. Die Beschreibung des Programms erfolgt in Anhang 6.2.3.

3.5.1. Stationäre Heiz- und Kühlexperimente

Für die Durchführung stationärer Heiz- und Kühlexperimente werden Heizdraht, Thermistor, Kamera B und die LED in Kombination mit dem Steuerungsprogramm B eingesetzt. Vor Beginn des Experiments wird die zu untersuchende Flüssigkeit (Wasser oder eine entsprechende Lösung) unter Verwendung eines Eisbads auf etwa 5 °C abgekühlt und der LED etwa 45 Minuten Vorlauf gegeben. Anschließend werden etwa 10–15 ml abpipettiert und in die Probenzelle eingefüllt, sodass die polymerbeschichtete Probe vollständig mit der Flüssigkeit benetzt sowie auch die kleinere Nebenkammer gefüllt ist. Anschließend wird der Motor zugeschaltet, sodass das Magnetrührstäbchen für eine gute Durchmischung der Flüssigkeit in der Probenzelle sorgt. Für die Messung wird ein Bereich der Probe mit dem Wasserimmersionsobjektiv mit 10facher Vergrößerung beobachtet.

Zur Untersuchung des Quellgrads als Funktion der Temperatur werden nun durch das Regulieren des Stroms im Heizdraht I_d verschiedene Temperaturrampen gefahren und in einem Abstand von 0.5 s Einzelbilder der Oberfläche aufgenommen. Der verwendete Strom I als Funktion der Zeit t besteht insgesamt aus drei abschnittsweise definierten Heizfunktionen (Abbildung 3.19a). Die dazugehörigen Bereiche werden als Vorlauf, Aufheizphase und Abkühlphase definiert. In Abbildung 3.19b) ist dazu die erwartete Temperaturrampe gezeigt. Die tatsächlich gemessene Temperaturrampe ist in Kapitel 4.1.1 gezeigt.

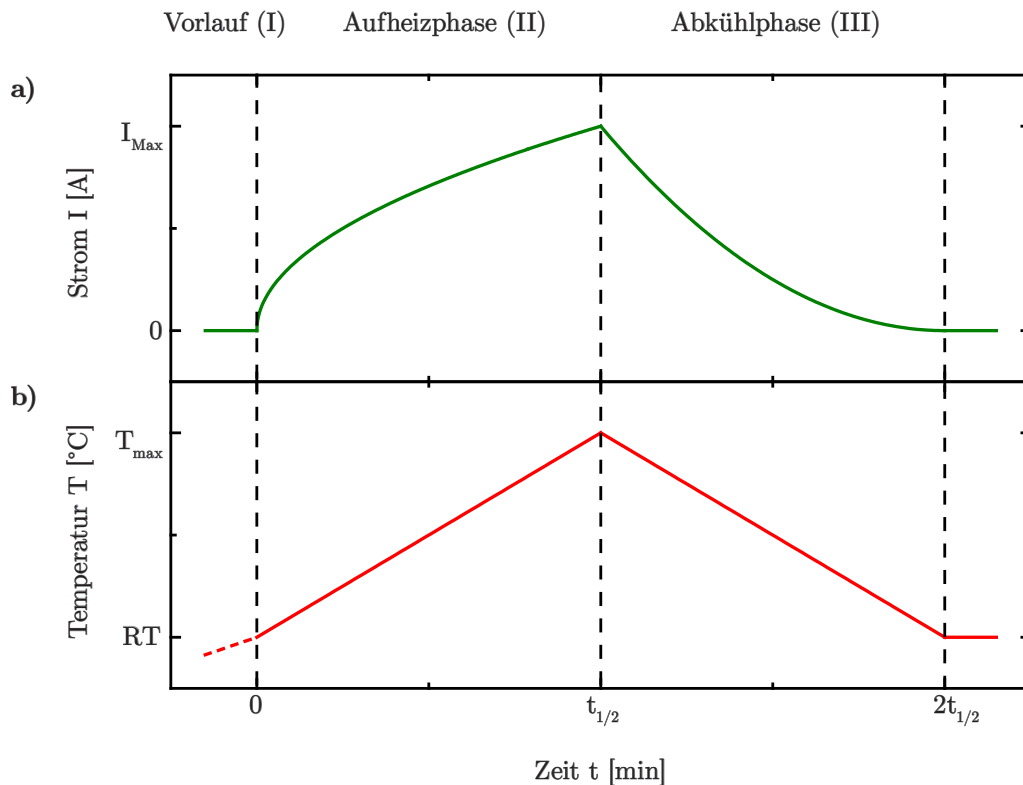


Abbildung 3.19: a) Verwendete Stromkurven über die Zeitdauer $t_{1/2}$. Diese sind unterteilt in die drei Abschnitte Vorlauf ($I = 0$ A), Aufheizphase (Gleichung (3.5)) und Abkühlphase (Gleichung (3.6)). b) Idealisierte Darstellung der zu erwartenden Temperaturrampe der geheizten Flüssigkeit.

In der passiven Vorlaufphase $-3 < t < 0$ Minuten wird kein Heizstrom verwendet. Die Temperatur der Flüssigkeit liegt aufgrund der Lagerung im Eisbad deutlich unterhalb der Raumtemperatur. Durch den Wärmeaustausch mit der Umgebung wird die Temperatur der Flüssigkeit automatisch angehoben.

Ab dem Zeitpunkt $t = 0$ Minuten beginnt dann die aktive Aufheizphase mit dem Intervall $0 < t < t_{1/2}$. Hierzu wird der Strom im Heizdraht erhöht. Da es sich bei dem Heizdraht um einen ohmschen Widerstand handelt, skaliert die elektrische Heizleistung P mit dem

Quadrat des Heizstroms ($P = U_d \cdot I_d = R_d \cdot I_d^2$). Die Proportionalitätskonstante ist der konstante Heizdrahtwiderstand R_d . Diese Heizleistung P entspricht dem Wärmestrom, d. h. der zeitlich eingetragenen Wärme:

$$\dot{Q} = \frac{dQ}{dt} = R_d \cdot I_d^2 \quad (3.4)$$

Der Temperaturanstieg ΔT in der Flüssigkeit ist nach dem 1. Fourierschen Gesetz proportional zum Wärmestrom. Damit in der Aufheizphase ein linearer Temperaturanstieg gewährleistet ist, muss der verwendete Heizstrom mit der Quadratwurzel der Zeit skalieren. Im Steuerungsprogramm B wird daher für die Aufheizphase, die Gleichung (3.5) implementiert:

$$\text{Aufheizphase (II):} \quad I_{d,II}(t) = I_{d,Max} \sqrt{\frac{t}{t_{1/2}}} \quad (3.5)$$

Der Parameter $I_{d,Max}$ gibt den maximalen Heizstrom des Drahts an, welcher nach einer Zeit von $t_{1/2}$ erreicht werden soll. Für alle Heizexperimente wird ein maximaler Heizstrom von 1.3 A verwendet. Der Endzeitpunkt der Aufheizphase $t_{1/2}$ wird variabel an die jeweilige LCST des Systems angepasst. Für PNIPAAm in Wasser beträgt diese 10 Minuten. Für PNIPAAm in 0.5 M wässriger Natriumchloridlösung wird die Aufheizphase beispielsweise nach 7 Minuten beendet. So wird gewährleistet, dass der Maximaltemperatur immer etwa 4 °C oberhalb der jeweiligen LCST liegt.

Ab dem Zeitpunkt $t_{1/2}$ beginnt die Abkühlphase im Intervall $t_{1/2} < t < 2t_{1/2}$. Würde hier der Strom des Heizdrahts sofort auf null gestellt werden, würde die Temperatur der Flüssigkeit nach dem Newtonschen Abkühlungsgesetz ein typisches exponentielles Abklingen zeigen. Damit die Temperaturrampe annähernd linear wieder absinkt, wird eine quadratische Funktion des Stroms mit der Zeit gewählt. Dieses ist durch Gleichung (3.6) gegeben:

$$\text{Abkühlphase (III):} \quad I_{d,III}(t) = \frac{I_{d,Max}}{(t_{1/2})^2} \cdot (t - 2 \cdot t_{1/2})^2 \quad (3.6)$$

Die Aufnahme von s Einzelbildern erfolgt mit Kamera B mit $i = 640$ und $j = 480$ Pixeln sowie einer Farbtiefe von 8 Bit (Graustufen). In jedem Bildpunkt mit den Ortskoordinaten $(x, y \in \mathbb{N})$ eines Einzelbildes s wird die Helligkeit als Grauwert mit $Gw(s, x, y) = \{k \in \mathbb{N}^* \mid 0 \leq k \leq 255\}$ digitalisiert. Ein Pixel mit $Gw = 0$ wird daher als schwarz dargestellt, während $Gw = 255$ weiß entspricht.

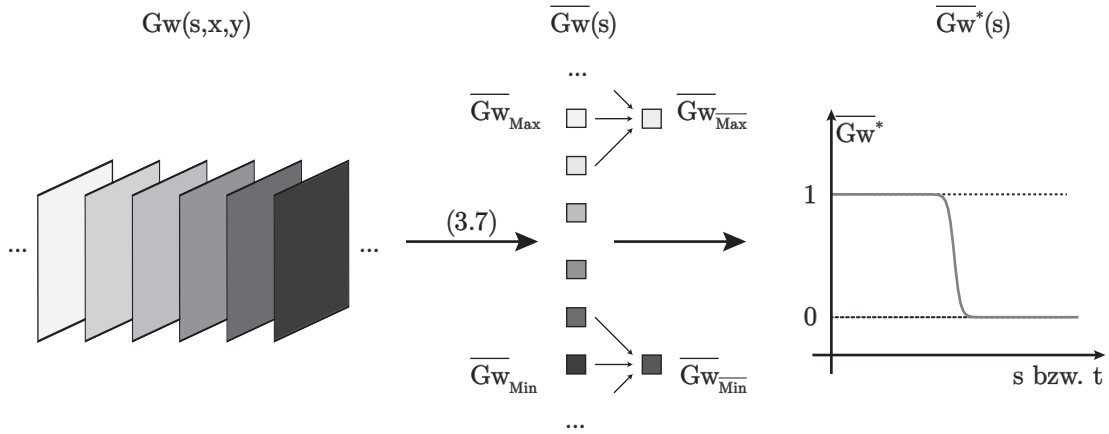


Abbildung 3.20: Reduzierung der Einzelbilder $Gw(s,x,y)$ zu mittleren Grauwerten $\overline{Gw}(s)$ und Skalierung der Werte im Bereich \overline{Gw}_{Max} und \overline{Gw}_{Min} .

Zur Auswertung wird zunächst für jedes Einzelbild s ein gemittelter Wert $\overline{Gw}(s)$ bestimmt, der die Helligkeit des gesamten Bildes zusammenfasst. Dieser Prozess ist schematisch in Abbildung 3.20 gezeigt.

$$\overline{Gw}(s) = \frac{1}{i \cdot j} \sum_{x=1}^i \sum_{y=1}^j Gw(s, x, y) \quad (3.7)$$

Für den Arbeitsbereich gilt durch die Mittelung dann: $\overline{Gw}(s) = \{k \in \mathbb{R}^* \mid 0 \leq k \leq 255\}$. Aus der Menge aller $\overline{Gw}(s)$ wird anschließend das größte und kleinste Element \overline{Gw}_{Max} und \overline{Gw}_{Min} im Einzelbild s_{Min} und s_{Max} gesucht.

$$\overline{Gw}_{Min} = \min(\overline{Gw}(s)) \quad \overline{Gw}_{Max} = \max(\overline{Gw}(s)) \quad (3.8)$$

Über alle $\overline{Gw}(s)$ im Bereich von $s_{Min} - \xi \leq s \leq s_{Min} + \xi$ bzw. $s_{Max} - \xi \leq s \leq s_{Max} + \xi$ wird nun gemittelt, sodass sich jeweils ein mittlerer Maximal- und Minimalwert \overline{Gw}_{Max} , \overline{Gw}_{Min} ergibt. Je nach Experiment wird die Bereichsvariable ξ zwischen 5–10 variiert.

$$\overline{Gw}_{Min} = \frac{1}{2\xi + 1} \left(\sum_{s=s_{Min}-\xi}^{s_{Min}+\xi} \overline{Gw}(s) \right) \quad \overline{Gw}_{Max} = \frac{1}{2\xi + 1} \left(\sum_{s=s_{Max}-\xi}^{s_{Max}+\xi} \overline{Gw}(s) \right) \quad (3.9)$$

Zwischen \overline{Gw}_{Max} und \overline{Gw}_{Min} erfolgt dann die Skalierung aller $\overline{Gw}(s)$. Für den Wertebereich der skalierten Größe gilt $\overline{Gw}^*(s) = \{k \in \mathbb{R} \mid 0 \leq k \leq 1\}$. Diese \overline{Gw}^* werden sowohl gegen den Zeitpunkt t des Einzelbildes s oder gegen die entsprechende gemessene Temperatur an diesem Einzelbild s aufgetragen.

3.5.2. Stationäre Laserexperimente

Mit dem fokussierten Laserlicht wird die Oberfläche lokal erwärmt, um so thermo-responsive Polymerbürsten lokal zu schalten oder um Schichten aus Carbonsäuren lokal zu schmelzen. Zur kontinuierlichen Mikromanipulation wird hierfür eine dauerhafte Bestrahlung mit Laserlicht verwendet. Die Experimente werden ohne Kerbfilter und unter Verwendung der Halogenlampe und Kamera A durchgeführt. Die Bildfrequenz wird auf 25 Hz und die Verschlusszeit zwischen 0.1–1 ms eingestellt. Es werden Bildgrößen von (1200 x 1200) px² oder (1000 x 1000) px² verwendet. Da auch hier die Aufnahme mit 8 Bit (Graustufen) erfolgt, wird jeder Bildpunkt mit den Ortskoordinaten x, y eines Einzelbildes s mit $Gw(s, x, y) = \{k \in \mathbb{N}^* \mid 0 \leq k \leq 255\}$ digitalisiert.

Für alle Experimente wird die Oberfläche der Probe im Sehfeld der Kamera scharf gestellt und die Justage des Lasers, wie in Kapitel 3.4.3.4 beschrieben, durchgeführt. Die verwendeten digitalisierten Photospannungen bzw. damit kalibrierten tatsächlichen Laserleistungen sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

Tabelle 3.3: Zuordnung der verwendeten Photodiodenspannungen U_{Photo} (12 Bit) zu den tatsächlichen Laserleistungen in Milliwatt für die lokale kontinuierlichen und gepulste Laser-manipulation.

U_{Photo} [rel]	300	600	900	1200	1500	1800	2100	2200	2400	2700	3000	3400
P [mW]	1.0	1.8	2.7	3.5	4.4	5.3	6.0	6.5	7.0	8.0	8.5	9.5

3.5.2.1. Thermoresponsive Polymere

Zunächst werden mit der Kamera Bilder der Oberfläche für den späteren Hintergrundabzug aufgenommen. Hierzu werden automatisiert im Abstand von einer Sekunde fünf Standbilder aufgenommen. Anschließend wird die Steuerspannung des AOTF mit einer Rampe von 0.1 V/s automatisch erhöht und mit der Photodiode die Photospannung gemessen. Bei den in Tabelle 3.3 (oben) zusammengefassten Photospannungen wird mit einer Toleranz von ± 10 eine Aufnahme der Kamera automatisch ausgelöst. So wird der Schaltprozess der thermoresponsiven Polymerbürsten als Funktion der Laserleistung untersucht.

Jede Messreihe enthält fünf Hintergründe $Gw_H(s, x, y)$ und eine Anzahl von Messbildern $Gw(s, x, y)$ als Funktion der Laserleistung. Das weitere Vorgehen ist anhand von Abbildung 3.21 schematisch gezeigt. Zunächst wird aus den fünf einzelnen Hintergrundbildern ein gemitteltetes Hintergrundbild \overline{Gw}_H berechnet (3.10):

$$\overline{Gw}_H(x, y) = \frac{1}{5} \sum_{s=1}^5 Gw_H(s, x, y) \quad (3.10)$$

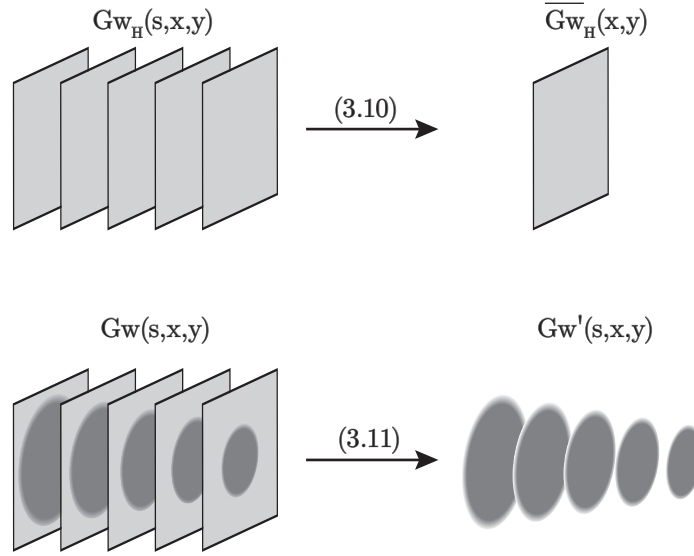


Abbildung 3.21: Oben: Mittelung von fünf Hintergrundbildern mittels Gleichung (3.10). Unten: Hintergrundabzug des mittleren Hintergrundbildes mittels Gleichung (3.11).

Anschließend wird von jedem s -ten Messbild $Gw(s,x,y)$ das gemittelte Hintergrundbild $\overline{Gw_H}(x,y)$ nach Gleichung (3.11) abgezogen, um so die Information $Gw'(s,x,y)$ von der Umgebung zu trennen:

$$Gw'(s, x, y) = \sum_x \sum_y (Gw(s, x, y) - \overline{Gw_H}(x, y)) \quad (3.11)$$

Die Messsignalbilder werden weiterverwendet, um gemittelte radiale Profile zu bestimmen. Das weitere Vorgehen ist schematisch in Abbildung 3.22 gezeigt. Zunächst wird die Koordinate für den Mittelpunkt $Y(M_x/M_y)$ in das Zentrum der radialen Struktur im Messsignalbild gelegt. Dieser ist für alle aufgenommenen Bilder einer Messserie gleich, da die Position des fokussierenden Objektivs fest ist und somit immer die gleiche Stelle im Sehfeld der Kamera geschaltet wird. Gleichzeitig wird dieser Mittelpunkt Y als neuer Koordinatenursprung im Messbild definiert.

Ausgehend von Y werden nun im Abstand von $r = 0$ bis $r < r_{\text{End}}$ ($r[\text{px}] \in \mathbb{N}$) alle Kreise und die Grauwerte $Gw'(s,x,y)$, die auf einem Kreisring r liegen, gemittelt. Da es sich dabei um eine Suche in einer Rastergrafik handelt, die aus definierten Bildpunkten x,y besteht wird zur Suche die Kreisvariante des Bresenham-Algorithmus verwendet. Der Radius des letzten Kreisringes r_{End} ist durch die Bildgröße in x -Richtung $M_x + r_{\text{End}} > i$ und in y -Richtung $M_y + r_{\text{End}} > j$ limitiert. Für alle Radien r eines Bildes s gilt dann $\overline{Gw'}(s,r)$. Zur Skalierung eines gemittelten radialen Linienprofils eines Bildes s wird zunächst gemäß

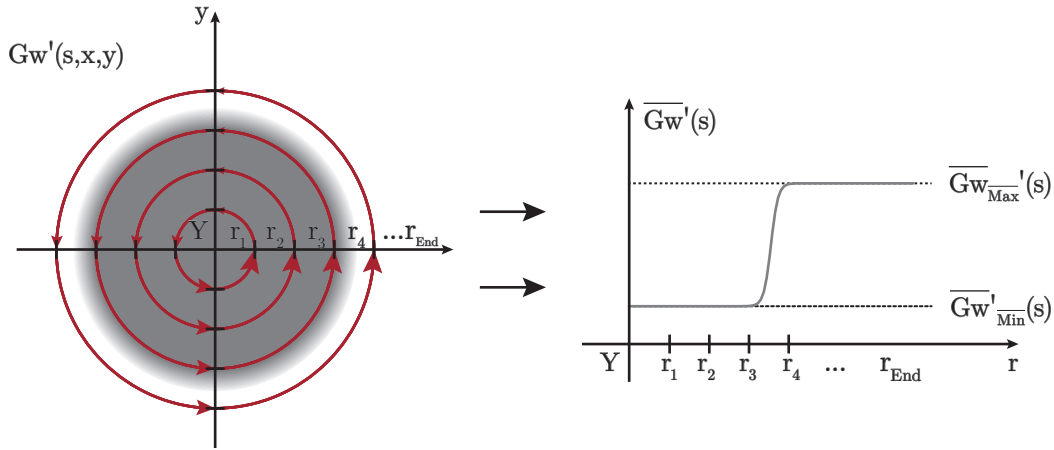


Abbildung 3.22: Schema zur Erstellung eines radial gemittelten Linienprofils aus einem hintergrundkorrigierten Einzelbild s . Links: Radiale Analyse der Grauwerte allen Kreisringen r_i . Rechts: Auftragung des mittleren Grauwerts auf einem Kreisring r_i ergibt das radial gemittelte Linienprofil der manipulierten Struktur. Y ist der Mittelpunkt.

Gleichung (3.12) im Bereich $0 > r > 0.3 \cdot r_{\text{End}}$, also in den inneren 30 % des radialen Linienprofils das minimale Element $\overline{Gw}'_{\text{Min}}$ an der Koordinate r_{Min} gesucht.

$$\overline{Gw}'_{\text{Min}}(s) = \min(\overline{Gw}(s, r)) \quad (3.12)$$

Über alle $\overline{Gw}(s, r)$ im Bereich von $r_{\text{Min}} - \xi \leq r \leq r_{\text{Min}} + \xi$ wird um den Minimalwert gemittelt, sodass sich die mittlere untere Grenze zu $\overline{Gw}'_{\text{Min}}(s)$ ergibt (3.13). Es wird eine Bereichsvariable von $\xi = 2$ px verwendet, d. h. über 5 Pixel gemittelt.

$$\overline{Gw}'_{\text{Min}}(s) = \frac{1}{2\xi + 1} \left(\sum_{r=r_{\text{Min}}-\xi}^{r_{\text{Min}}+\xi} \overline{Gw}(s, r) \right) \quad (3.13)$$

Das maximale Element wird nicht gesucht, da es sich durch den Hintergrundabzug zwangsläufig im Außenbereich des radialen Linienprofils befindet. Daher wird zur Bestimmung der mittleren oberen Grenze $\overline{Gw}'_{\text{Max}}(s)$ über einen Wertebereich von $r_{\text{End}} - \xi > r > r_{\text{End}}$ gemittelt (3.14), wobei $\xi = 50$ px gewählt wird.

$$\overline{Gw}'_{\text{Max}}(s) = \frac{1}{\xi} \left(\sum_{r=r_{\text{End}}-\xi}^{r_{\text{End}}} \overline{Gw}(s, r) \right) \quad (3.14)$$

Zwischen $\overline{Gw}'_{\text{Max}}$ und $\overline{Gw}'_{\text{Min}}$ erfolgt dann die Skalierung aller $\overline{Gw}'(s, r)$. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.23 schematisch gezeigt. Für den Wertebereich der skalierten Größe gilt

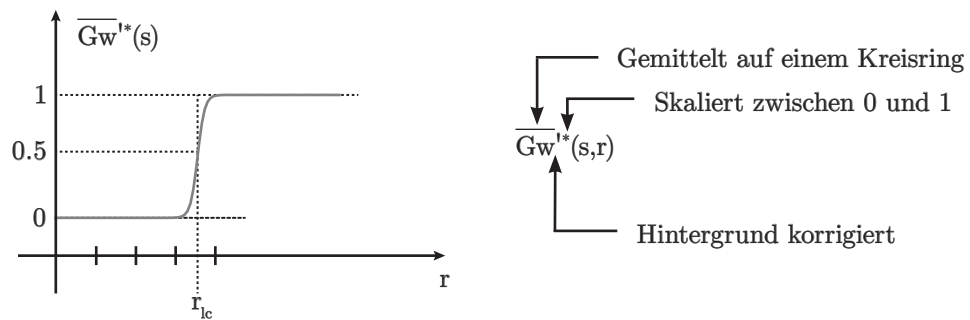


Abbildung 3.23: Radial gemitteltes und skaliertes Linienprofil des Messsignals. Auf halber Höhe bei 0.5 wird der Radius der Struktur r_{lc} definiert und abgelesen.

$\overline{Gw}^{*}(s,r) = \{k \in \mathbb{R} \mid 0 \leq k \leq 1\}$. Die Auftragung von \overline{Gw}^{*} gegen den Radius r liefert das Linienprofil für ein Bild s . Der Radius r in [px] wird mit dem entsprechenden Kalibrierungsfaktor (Kapitel 3.4.3.1) in [μm] umgerechnet. Bei halber Höhe bei $\overline{Gw}^{*} = 0.5$ wird der Strukturradius r_{lc} bestimmt.

Für die grafische Darstellung werden die hintergrundkorrigierten Einzelbilder $\overline{Gw}'(s,x,y)$ für den Export vorbereitet. Dazu werden alle Bildpunkte zwischen $1.2 \cdot \overline{Gw}'_{\text{Max}}$ und $0.8 \cdot \overline{Gw}'_{\text{Min}}$ auf die Skala 0–255 reskaliert und in einer Graupalette dargestellt. Der Export erfolgt im Windows BMP-Bildformat mit 8 Bit Farbtiefe. Abschließend erfolgt eine Konvertierung in das TIF-Format mit LZW-Kompression sowie gegebenenfalls ein Zuschneiden des Bildes.

3.5.2.2. Carbonsäuren

Die Bestimmung der Temperaturverteilung auf der Substratoberfläche erfolgt unter Verwendung von Schmelzpunktstandards. Hierzu werden verschiedene kristalline Carbonsäuren verwendet (siehe Tabelle 3.4). Diese bieten den Vorteil, dass sie definierte Schmelzpunkte im Temperaturbereich aufweisen, in welchen auch die LCST von PNIPAAm und PDMAEMA liegt. Zum anderen sind Carbonsäuren langkettige Kohlenwasserstoffverbindungen und somit nahezu wasserunlöslich. Dünne Filme aus Carbonsäuren können daher unter den selben Messbedingungen untersucht werden, wie die thermoresponsiven Polymerbürsten.

Als Ausgangsmaterial fungieren die Silicium/Titan/Glas-Trägersubstrate. Diese werden zunächst fünf Minuten im Ultraschallbad mit Ethanol p.A. gereinigt. Anschließend werden wenige Körner der entsprechenden kristallinen Carbonsäure zentriert auf dem Substrat platziert. Das Substrat wird auf einer regelbaren Heizplatte (*RCT basic IKAMAG, IKA*) auf maximal 100 °C erhitzt, sodass die Carbonsäure zu einem sphärischen Flüssigkeitstropfen aufschmilzt.

Tabelle 3.4: Übersicht über die verwendeten gesättigten und ungesättigten Carbonsäuren mit Herstellerangabe und dem Schmelzpunkt, die im Rahmen der Temperaturkalibrierung verwendet werden.

Name	Summenformel	Hersteller	Reinheit [%]	Schmelzpunkt [°C]
Undecylensäure	$C_{11}H_{20}O_2$	Sigma	96	26
Petrosilensäure	$C_{18}H_{34}O_2$	Sigma	≥ 99	31
Decansäure	$C_{10}H_{20}O_2$	Fluka	≥ 99.5	32.5
Elaidinsäure	$C_{18}H_{34}O_2$	Sigma	≥ 99	34
Dodecansäure	$C_{12}H_{24}O_2$	Fluka	≥ 99.5	43
Pentadecansäure	$C_{15}H_{30}O_2$	Fluka	≥ 99.5	44
Palmitinsäure	$C_{16}H_{32}O_2$	Fluka	≥ 99	53
Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	Fluka	≥ 99.5	62
Arachinsäure	$C_{20}H_{40}O_2$	Sigma	≥ 99	70

Der Flüssigkeitstropfen wird mit einem Glasobjektträger mechanisch auf das Trägersubstrat gepresst, sodass die flüssige Carbonsäure die Siliciumoberfläche vollständig benetzt. Um die Haftung der Carbonsäure mit dem Objektträger zu reduzieren, ist dieser mit einer Monoschicht aus PFDT (1H,1H,2H,2H-Perfluordecyltrichlorsilan) funktionalisiert. Die Funktionalisierung erfolgt in einer 100 ml Toluollösung (*p.A.*, *VWR*) mit 2.5 mM PFDT (>99 %, *ABCR*) für 24 Stunden bei 5 °C. Der Pressling wird von der Heizplatte heruntergenommen, sodass die Carbonsäure zwischen Objektträger und Substrat zu einem dünnen Film erstarrt. Anschließend wird der Objektträger vorsichtig abgezogen.

Das lokale Anschmelzen und die Aufnahme der Einzelbilder erfolgt manuell. Es wird eine Position angefahren und die Oberfläche lokal für etwa 5 Sekunden erwärmt. Hierfür wird die Steuerspannung des AOTF so eingestellt, dass die erste in Tabelle 3.3 gezeigte Photospannung U_{Photo} vorliegt. Anschließend wird die AOTF Steuerspannung wieder auf 0 V abgesenkt und ein Standbild der Schmelzstruktur aufgenommen. Es wird eine benachbarte freie Position im Abstand von 50 µm angefahren und der Vorgang mit der nächsten Laserleistung aus Tabelle 3.3 wiederholt.

So wird für jede Carbonsäure eine Serie von Einzelbildern mit verschiedenen Laserleistungen erhalten. Aus jedem Bild wird der Durchmesser bzw. Radius der Schmelzstruktur bestimmt. Hierzu wird jeweils eine horizontale Profillinie entnommen, die durch den Mittelpunkt der Schmelzstruktur verläuft. Der Rand der Schmelzstruktur ist durch eine Wölbung charakterisiert. Der Abstand wird jeweils auf halber Aufwölbungsbreite ausgemessen. Die Umrechnung des Durchmessers erfolgt mit dem entsprechenden Kalibrierungsfaktor aus Kapitel 3.4.3.1. Je nach Breite der Aufwölbung, beträgt der Fehler des so bestimmten Schmelzradius in guter Näherung 1–2 px, somit etwa 0.5–1 µm.

3.5.3. Stroboskopische Laserexperimente

Für die Untersuchung der Schaltkinetik werden gepulste Lasermanipulationsexperimente unter Ausnutzung eines Stroboskop-Effekts durchgeführt. Das Prinzip besteht darin, mit dem Laser durch gepulstes Erwärmen die thermoresponsive Polymerbürste lokal wiederholt zu schalten und mit der Kamera fortlaufend einen weiteren Moment der schaltenden Struktur zu erfassen. Dies wird realisiert, indem der Pulstakt des Lasers kleiner als der Aufnahmetakt der Kamera eingestellt wird. Dadurch rückt die Bildaufnahme in jedem Zyklus entlang des Laserpulses einen Abschnitt weiter.

Diese Methode bietet den Vorteil, dass für die Aufnahme keine aufwändige Hochgeschwindigkeitstechnik notwendig ist. Die Voraussetzungen für diese Methode bestehen darin, dass der untersuchte Prozess reversibel sein muss, d. h. mit jedem weiteren Puls muss der Prozess wieder identisch ablaufen. Für das richtige Timing und die Synchronisation von Laser und Kamera werden zwei Funktionsgeneratoren (I) und (II) sowie der interne Taktgeber der Framegrabberkarte (III) verwendet (siehe elektronische Ansteuerung Kapitel 3.4.2). In Abbildung 3.24 soll das allgemeine Vorgehen eines gepulsten Lasermanipulationsexperimentes am Beispiel des am häufigsten verwendeten Zeitschemas A (siehe Tabelle 3.5 oben) exemplarisch erläutert werden.

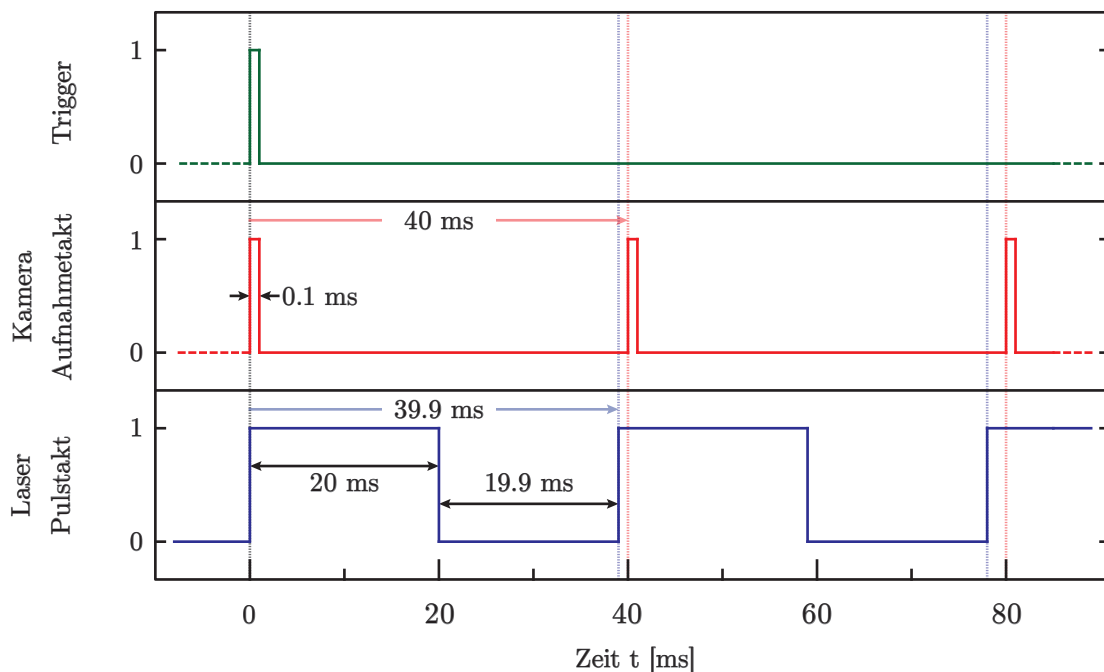


Abbildung 3.24: Stroboskop-Effekt am Beispiel des verwendeten Zeitschemas A. Gezeigt sind das Triggersignal (grün), welches die Kamera und den Laser synchronisiert und die Messung startet, der Aufnahmetakt der Kamera (rot) und der Pulstakt des Lasers (blau).

Die Aufgabe des Funktionsgenerators (I) besteht darin, den Funktionsgenerator (II) und die Framegrabberkarte extern zu triggern. Dieser Triggerpuls (grün) wird intern durch die Steuerungsprogramm A zum Zeitpunkt $t = 0$ ms ausgelöst und triggert dann extern und synchron den Funktionsgenerator II sowie die Framegrabberkarte (III).

Im Zeitschema A beträgt die Aufnahmefrequenz der Kamera 25 Hz, d. h. innerhalb eines festen Zeitfensters von 40 ms wird ein Bild aufgenommen. Um einen Stroboskop-Effekt zu erzeugen, wird dazu eine Laserpulsperiode von 39.9 ms gewählt. Dann tastet die Kamera die Periode des Lasers in Schritten von 0.1 ms ab. Damit der Prozess zeitlich aufgelöst wird, muss die Kamera mindestens mit dieser Abtastfrequenz von 0.1 ms das Bild belichten. Die Verschlusszeit wird daher genau auf 0.1 ms gesetzt. Die Pulslänge innerhalb der gesamten Periode wird auf 20 ms eingestellt. Somit wird der Puls mit 200 Bildern aufgelöst, während der ausgeschaltete Teil der Periode mit 199 Bildern aufgelöst wird. Insgesamt werden in Echtzeit 399 Pulse abgesetzt bei einer Messzeit in Echtzeit von 15.95 Sekunden.

Es werden zu diesem Zeitschema noch zwei weitere Schemata B und C verwendet. Diese sind ebenfalls in Tabelle 3.5 zusammengefasst:

Tabelle 3.5: Verwendete Zeitschemata zur Erzeugung eines stroboskopischen Effekts zur Untersuchung der intrinsischen Schaltkinetik thermoresponsiver Polymerbürsten. Die Verschlusszeit entspricht gleichzeitig der zeitlichen Auflösung mit welcher der Schaltprozess betrachtet wird.

Schema	Kamera		Laser		Anzahl der Bilder	Messdauer in Echtzeit [s]
	Verschlusszeit [ms]	Aufnahmetakt [ms]	Pulstakt [ms]	Pulsdauer [ms]		
A	0.1	40 (25 Hz)	39.9	20	399	15.950
B	0.4	100 (10 Hz)	99.6	80	249	24.975
C	5	500 (2 Hz)	495	300	99	49.500

Der Unterschied zu Zeitschema A besteht darin, dass ein größerer Zeitbereich, in welchem das Schalten der thermoresponsiven Polymere betrachtet werden soll, gewählt ist. In Schema B stehen 80 ms für die Untersuchung des Kollabivorgangs und 20 ms für den Quellvorgang zur Verfügung. Im Fall von Zeitschema C sind es 300 ms und 200 ms.

Das Zeitschema B und C erlaubt somit das betrachten des Schaltprozesses auf einer längeren Zeitskala. Gleichzeitig müssen längere Verschlusszeiten bzw. eine kleinere Zeitauflösung gewählt werden, damit die Synchronität der Messung gewährleistet bleibt. Im Fall C beträgt die Länge der Messung in Echtzeit bereits 50 s.

Bis auf die Bildfrequenz und die Verschlusszeit werden die stroboskopischen Laserexperimente unter den selben Bedingungen wie im vorherigen Kapitel beschrieben und die Justage des Lasers wie in Kapitel 3.4.3.4 durchgeführt. Die Experimente werden ohne Kerbfilter und unter Verwendung der Halogenlampe und der Kamera A durchgeführt. Jedes stroboskopische Experiment wird bei drei in Tabelle 3.3 benachbarten Laserleistungen durchgeführt. Eine Bildserie besteht aus s Bildern mit den Ortskoordinaten x und y und jeder Bildpunkt wird mit 8 Bit (Graustufen), d. h. $Gw(s,x,y) = \{k \in \mathbb{N}^* \mid 0 \leq k \leq 255\}$ digitalisiert. Es werden zwei Methoden zur Auswertung dieser Bildserie verwendet.

3.5.3.1. Methode A: Zeitliche Änderung des Strukturradius

Zum einen wird bestimmt, wie der Radius einer Struktur r_{lc} (siehe Abbildung 3.22) mit der Zeit lateral zunimmt (beim Kollabieren) bzw. wieder schrumpft (beim Quellen). Mit Gleichung (3.10) wird hierfür zunächst wieder ein gemitteltetes Hintergrundbild für jede Messreihe bestimmt. Es werden 50 Bilder bei ausgeschaltetem Laser am Ende der Laserperiode verwendet. Im Fall des stroboskopischen Schemas A handelt es sich um die Bilder 351–400:

$$\overline{Gw_H}(x, y) = \frac{1}{50} \sum_{s=351}^{400} Gw_H(s, x, y) \quad (3.15)$$

Das weitere Auswerten ist identisch zur Analyse der stationären Laserexperimente. Erst erfolgt die Hintergrundkorrektur und radiale gemittelte Bestimmung der Linienprofile $\overline{Gw}'(s,r)$ und anschließend die Skalierung zu $\overline{Gw}''(s,r)$ für jedes Einzelbild s zum Zeitpunkt t . Aus $\overline{Gw}''(s,r)$ wird auf halber Höhe r_{lc} als Funktion des Bildindex s bzw. der Zeit t berechnet. So ergibt sich für einen Datensatz die zeitliche Änderung des Strukturradius $r_{lc}(t)$ für ein stroboskopisches Experiment.

3.5.3.2. Methode B: Zeitliche Intensitätsänderung auf Kreisringen

Diese Methode wird zur Bestimmung der Schaltkinetik verwendet und unterscheidet sich von der Analyse der stationären Laserexperimente darin, dass die einzelnen Schritte in einer anderen Reihenfolge und nur für bestimmte ausgewählte Radien durchgeführt werden. Zuerst wird aus einer Bildserie $Gw(s,x,y)$ der mittlere Grauwert $\overline{Gw}(s,r)$ auf ausgewählten Kreisringen direkt ohne Hintergrundabzug berechnet. In allen Experimenten wird für r ein Vielfaches von 4 Pixeln verwendet, d. h. $r_1 = 4$ px, $r_2 = 8$ px, $r_3 = 12$ px usw. Für diese ausgewählten Radien erfolgt dann anschließend die Berechnung des Hintergrundsignals.

Diese Methode spart sehr viel Rechenleistung, da in jedem Bild für jede stroboskopische Bildserie vier Mal weniger Radien ausgewertet werden und der Hintergrundabzug

am Ende der Auswertung nur einmal erfolgt. Alle nachfolgenden Schritte werden am Beispiel des am häufigsten eingesetzten stroboskopischen Schemas A erläutert. Für die Berechnung des Hintergrundes werden 25 Aufnahmen am Ende des ausgeschalteten Bereichs der Laserperiode 371–395 verwendet und für jeden gewählten Radius jeweils ein mittleres Hintergrundelement.

$$\overline{Gw}_H(r) = \frac{1}{25} \sum_{s=371}^{395} \overline{Gw}(s, r) \quad (3.16)$$

Der Hintergrundabzug erfolgt auf Basis von Gleichung (3.11) mit dem Unterschied, dass nicht über alle Bildkoordinaten x, y abgezogen wird, sondern nur für die ausgewählten Radien r_1, r_2, \dots usw:

$$\overline{Gw}'(s, r) = \sum_r \left(\overline{Gw}(s, r) - \overline{Gw}_H(r) \right) \quad (3.17)$$

Das Resultat ist ein hintergrundkorrigiertes mittleres Grauwertsignal auf ausgewählten Kreisringen. Dieses wird als $\overline{Gw}'(s, r)$ definiert. Die Auftragung von \overline{Gw}' gegen die Bildzahl s bzw. den Zeitschritt t liefert für die verschiedenen Radien r_1, r_2 usw. eine Kurvenschar, welche beschreibt, wie sich das Intensitätssignal lateral gemittelt auf diesen Kreisringen verändert. Dieses ist schematisch in Abbildung 3.25 am Beispiel von drei Kreisringen gezeigt. Hierbei handelt es sich um eine schematisierte Darstellung des in Kapitel 4.2.3 diskutierten Schaltprozesses.

Diese Kurvenschar wird im Weiteren skaliert. Für den Wertebereich der skalierten Größe gilt dann $\overline{Gw}'^*(s, r) = \{k \in \mathbb{R} \mid 0 \leq k \leq 1\}$. Aus allen ausgewählten Radien wird die Kurve mit dem Radius r_i aus der Kurvenschar gesucht, die das minimale Element $\overline{Gw}'_{\text{Min}}$ besitzt und jene mit dem Radius r_j , welche das maximale Element $\overline{Gw}'_{\text{Max}}$ hat. Erwartungsgemäß liegt $\overline{Gw}'_{\text{Min}}$ am Ende des Bereichs A auf einem inneren Radius, auf welchem das Signal \overline{Gw}' stark abfällt. Das maximale Element $\overline{Gw}'_{\text{Max}}$ befindet sich üblicherweise am Ende des Bereichs b) und liegt statistisch zufällig auf einem der Radien, da die Kurvenschar bereits hintergrundkorrigiert ist. Im Fall von Abbildung 3.25 trägt die obere Kurve (grün) dieses Element.

Für den Radius r_i wird dann das mittlere Minimum berechnet, dass als untere Grenze der Skalierung dient. Die Mittelung erfolgt am Ende des Laserpulses über 20 Bilder im Bereich 376–395:

$$\overline{Gw}'_{\text{Min}} = \frac{1}{20} \left(\sum_{s=376}^{395} \overline{Gw}'(s, r_i) \right) \quad (3.18)$$

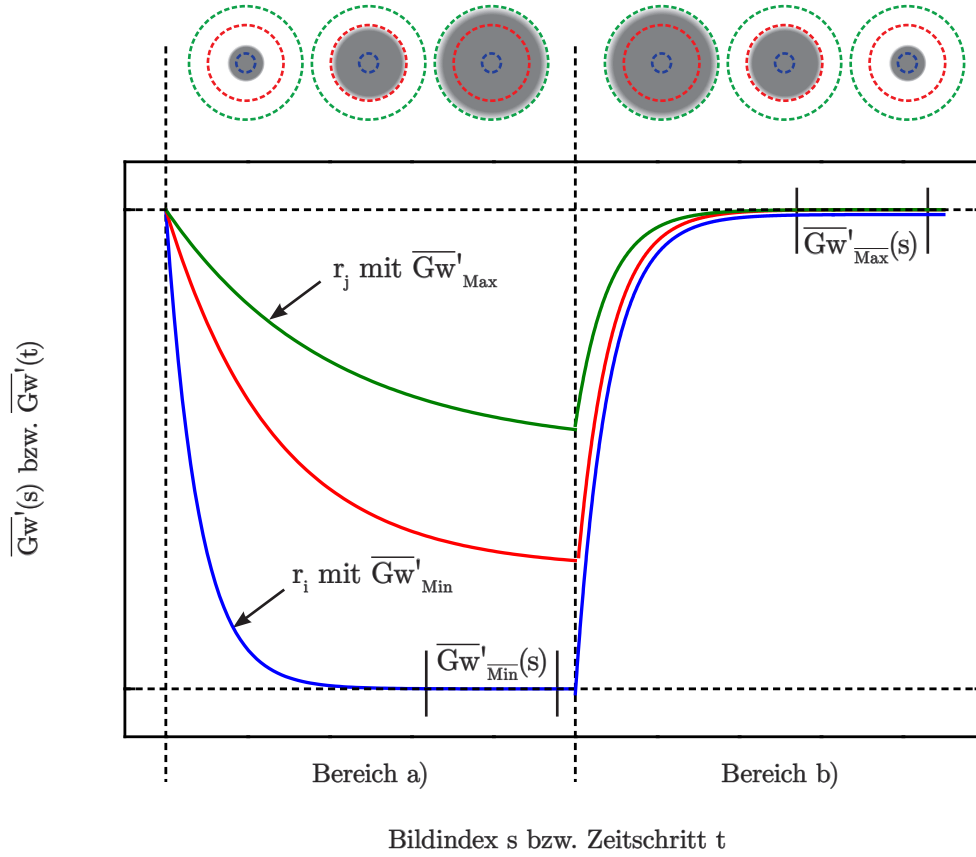


Abbildung 3.25: Schematische Auswertung einer stroboskopischen Bildserie nach der Methode B. Das hintergrundkorrigierte mittlere Grauwertsignal $\overline{Gw'}$ auf drei verschiedenen Kreisringen (grün, rot, blau) wird als Funktion des Bildindex s bzw. Zeitschrittes t aufgetragen. a) Laterale Zunahme des kollabierten Bereichs. b) Laterale Abnahme des kollabierten Bereichs.

Analog hierzu wird für den Radius r_j das mittlere Maximum, das als obere Grenze dient, zwischen dem 376. und dem 395. Bild berechnet:

$$\overline{Gw'_{Max}} = \frac{1}{20} \left(\sum_{s=376}^{395} \overline{Gw'}(s, r_j) \right) \quad (3.19)$$

Zwischen $\overline{Gw'_{Max}}$ und $\overline{Gw'_{Min}}$ erfolgt dann die Skalierung aller $\overline{Gw'}(s, r)$. Für den Wertebereich der skalierten Größe gilt $\overline{Gw'}^*(s, r) = \{k \in \mathbb{R} \mid 0 \leq k \leq 1\}$. Die Interpretation und das Anfitzen der Daten wird dann in Kapitel 4.2.3 der Ergebnisse und Diskussion erläutert.

4. Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse werden in dieser Arbeit in fünf verschiedenen Kapitel präsentiert. In den Kapiteln 4.1 und 4.2 werden die Ergebnisse zur Thermodynamik und Kinetik des thermoresponsiven Polymers PNIPAAm in reinem Wasser gezeigt und jeweils ein einfaches physikalisch-chemisches Modell zur Beschreibung entwickelt.

In den Kapiteln 4.3 und 4.4 werden anschließend die Ergebnisse zur Variation von internen und externen Parametern vorgestellt und der Einfluss dieser Parameter auf die Schaltthermodynamik und Schaltkinetik von PNIPAAm im Rahmen des eingeführten physikalisch-chemischen Modells diskutiert.

Im letzten Kapitel 4.5 werden die Ergebnisse zur Schaltkinetik des thermoresponsiven Polymersystems PDMAEMA vorgestellt und die Ergebnisse mit dem System PNIPAAm verglichen.

4.1. Thermodynamik von PNIPAAm in Wasser

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den Ergebnissen zur Thermodynamik von PNIPAAm in Wasser. Hierzu werden stationäre Heiz- und Kühlexperimente (siehe Kapitel 3.5.1) und stationäre Laserheizexperimente (siehe Kapitel 3.5.2) an thermoresponsiven PNIPAAm-Bürsten in reinem Wasser gezeigt. Im ersten Teil dieses Kapitels werden die Ergebnisse der stationären Heiz- und Kühlexperimente mit PNIPAAm präsentiert und die LCST des Polymers in Wasser bestimmt. Des Weiteren wird ein einfaches thermodynamisches Modell entwickelt, mit welchem die wichtigsten klassischen thermodynamischen Größen, wie die Änderung der freien Enthalpie ΔG , Schaltenthalpie ΔH , Schaltentropie ΔS sowie die Wärmekapazität C_p für den Phasenübergang bestimmt werden können. Im zweiten Teil dieses Kapitels werden dann die Ergebnisse zur lokalen stationären Lasermanipulation von PNIPAAm-Bürsten gezeigt und unter Verwendung der zuvor bestimmten LCST das stationäre Temperaturprofil an der Oberfläche für verschiedene Laserleistungen bestimmt. Als Referenz werden stationäre Temperaturprofile durch Schmelzpunktstandards bestimmt.

4.1.1. Globales Schaltverhalten

In Abbildung 4.1 ist das Ergebnis eines typischen Heiz- und Kühllexperiments über zwei Zyklen gezeigt. Verwendet wurde die Probe P2 mit einer trockenen PNIPAAm-Schichtdicke von 50 nm. Die Aufheiz- und Abkühlphase in beiden Zyklen dauert jeweils $t_{1/2} = 10$ Minuten. Zwischen dem ersten und dem zweiten Zyklus bzw. nach dem zweiten Zyklus befindet sich zusätzlich eine Leerlaufphase von jeweils 5 Minuten. Der Vorlauf vor dem ersten Zyklus beträgt 7 Minuten.

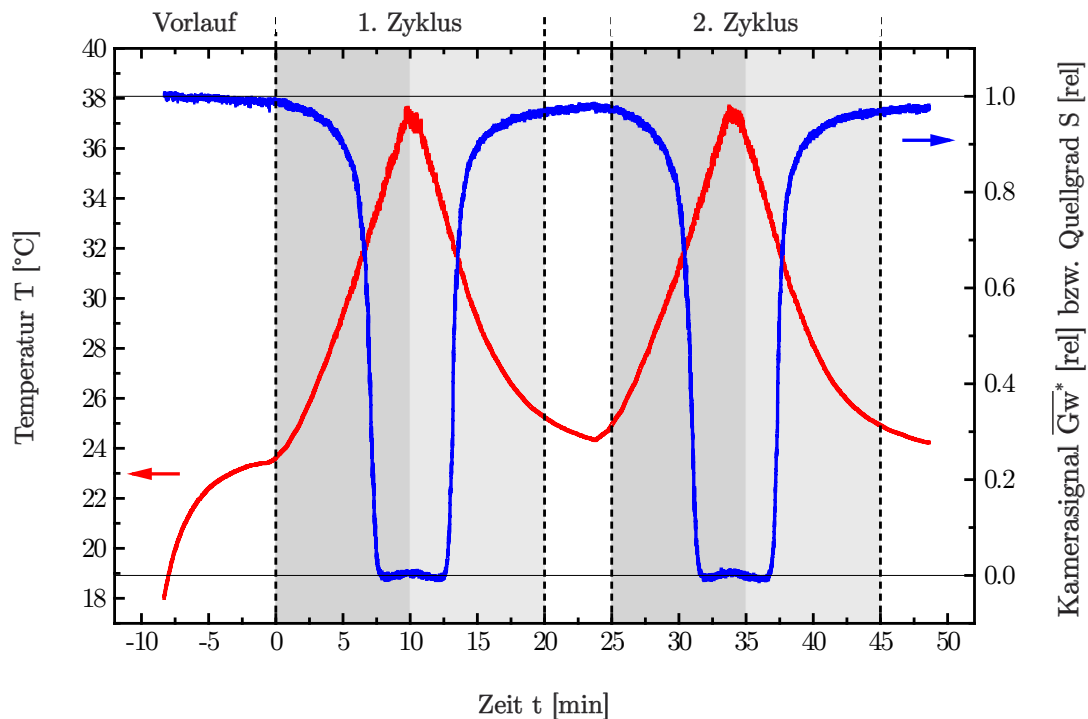


Abbildung 4.1: Stationäres Heiz- und Kühllexperiment mit PNIPAAm in Wasser über zwei Zyklen für die Probe P2 mit zwei Heizphasen (dunkelgrau unterlegt), zwei Abkühlphasen (hellgrau unterlegt) und Leerlaufphasen (weiß unterlegt). Rot: Temperaturrampe $T(t)$. Blau: Skaliertes Antwortsignal $\overline{Gw^*}(t)$ bzw. Quellgrad S der thermoresponsiven Polymerbürste als Funktion der Zeit.

In rot ist die Temperaturrampe $T(t)$ gezeigt, die aus den abschnittsweise definierten Stromfunktionen (Gleichungen (3.5) und (3.6), siehe Kapitel 3.5.1) resultiert. Wie in diesem Kapitel diskutiert, ergeben sich näherungsweise lineare Temperaturrampen. Die Abkühlphase verläuft im Gegensatz zur steileren Aufheizphase etwas flacher. Zusätzlich ist im jeweiligen Leerlauf ein exponentielles Abklingen zu beobachten. Die Temperaturrampe in einem Zyklus weist somit eine leichte Asymmetrie auf. Das Experiment erlaubt unter kontrollierten Bedingungen einen Aufheiz- und Abkühlzyklus mehrmals hintereinander zu reproduzieren. In blau ist das skalierte mittlere Grauwertsignal über das ganze

Sehfeld der Kamera $\overline{Gw}^*(t)$ gezeigt. In Anhang 6.3 wird anhand einer Bürste mit 65 nm Schichtdicke gezeigt, dass das Quellverhältnis S_v einer solch dünnen Bürste bis $S_v = 3$ eine lineare Funktion der Reflektivitätsänderung der Schicht ist. Es liegt also nahe, dass dies auch für eine Bürste mit einer Schichtdicke von 50 nm gilt. Dies wird durch Abbildung 4.1 untermauert, da das gemessene Antwortsignal über zwei Zyklen dem erwarteten Schaltverhalten von PNIPAAm entspricht.

In der Vorlaufphase ändert sich das gemessene Signal kaum, obwohl die Temperatur um etwa 6 °C auf Raumtemperatur ansteigt. Das spricht dafür, dass die Temperatur noch weit von der kritischen Lösungstemperatur entfernt ist. Trotzdem wird bereits hier ein schwacher Schaltprozess beobachtet. So sinkt der Quellgrad von $S = 1$ auf etwa $S = 0.95$. Für die Bestimmung der absoluten LCST ist es daher wichtig, bei ausreichend tiefen Temperaturen das stationäre Heiz- und Kühlexperiment zu beginnen, um eine vollständige Quellgradkurve zu erfassen.

In der Heizphase wird dann die Temperatur des Wassers aktiv bis auf etwa 38 °C erwärmt. Im Temperaturbereich der LCST des Polymers bei etwa 32 °C fällt das Antwortsignal deutlich ab, d. h. die Bürste kollabiert. Dieser Phasenübergang ist sehr scharf, da dieser in einem kleinen Temperaturbereich von wenigen Grad abgeschlossen ist. Diese Beobachtung deckt sich mit dem kooperativen Hydratationsmodell von Tanaka (siehe Abbildung 2.14), das eine schlagartige Freisetzung der Wassermoleküle im Bereich der kritischen Lösungstemperatur annimmt. Der kollabierte Endzustand ist schließlich durch ein Plateau charakterisiert. Hier ändert sich auch bei höheren Temperaturen der Quellgrad der Bürste nicht mehr. Der Phasenübergang ist somit abgeschlossen und die Bürste vollständig kollabiert. In der Abkühlphase wird die LCST wieder unterschritten, sodass das Antwortsignal ansteigt. Die Polymerbürste quillt also reversibel wieder an. Das Endniveau, das bei Raumtemperatur erreicht wird, entspricht etwa $S = 0.95$ und somit dem Startpunkt der vorherigen Heizphase.

Im zweiten Zyklus wird ein weiterer Heiz- und Abkühlvorgang durchgeführt. Das Antwortverhalten der Polymerbürste ist deckungsgleich zum ersten Zyklus. Diese Beobachtung spricht für einen vollständig reversiblen Schaltprozess, der über mehrere Zyklen wiederholt werden kann. In Kapitel 4.3.1 wird die Reversibilität des Schaltprozesses von PNIPAAm detaillierter diskutiert, indem unter Verwendung der stroboskopischen Lasermanipulationsmethode bis zu 180 000 Zyklen in Folge geschaltet werden.

Die gesamte gemessene Quellgradkurve legt den Schluss nahe, dass mit dem Kamerasignal der tatsächliche Quellgrad als Funktion der Temperatur registriert wird, da ein typischer Phasenübergang mit einem Anfangszustand bei $S = 1$ und einem Endzustand bei $S = 0$ gemessen wird und die bestimmte LCST bei $S = 0.5$ sehr gut mit der Literatur übereinstimmt. Zusätzlich wird ein Blindexperiment auf einem nativem Trägersubstrat durchgeführt. Hier wird keine Änderung des Kamerasignals beobachtet. Dies lässt den Schluss zu, dass das gemessene Signal in Abbildung 4.1 tatsächlich das Schaltverhalten von PNIPAAm abbildet.

4.1.1.1. Bestimmung der LCST

Zur Bestimmung der absoluten LCST und der thermodynamischen Parameter wird der gemessene Quellgrad direkt gegen die Temperatur aufgetragen. Eine solche Auftragung für den in Abbildung 4.1 gezeigten Doppelzyklus der Probe P2 ist in Abbildung 4.2 gezeigt. Anhand der Kurve ist erkennbar, dass die jeweiligen Heiz- und Abkühlphasen aus beiden Zyklen gegeneinander leicht verschoben sind. Das Überschreiten der LCST auf dem Hinlauf erfolgt bei etwas höheren Temperaturen, als das Unterschreiten der LCST auf dem Rücklauf. PNIPAAm weist somit ein charakteristisches Hystereseverhalten auf. Diese Hysterese ist vollständig reversibel für die beiden gemessenen Zyklen. Die Breite der Hysterese wird bei halbem Quellgrad $S = 0.5$ definiert und beträgt etwa $b_{\text{Hyst}} = 0.5^\circ\text{C}$.

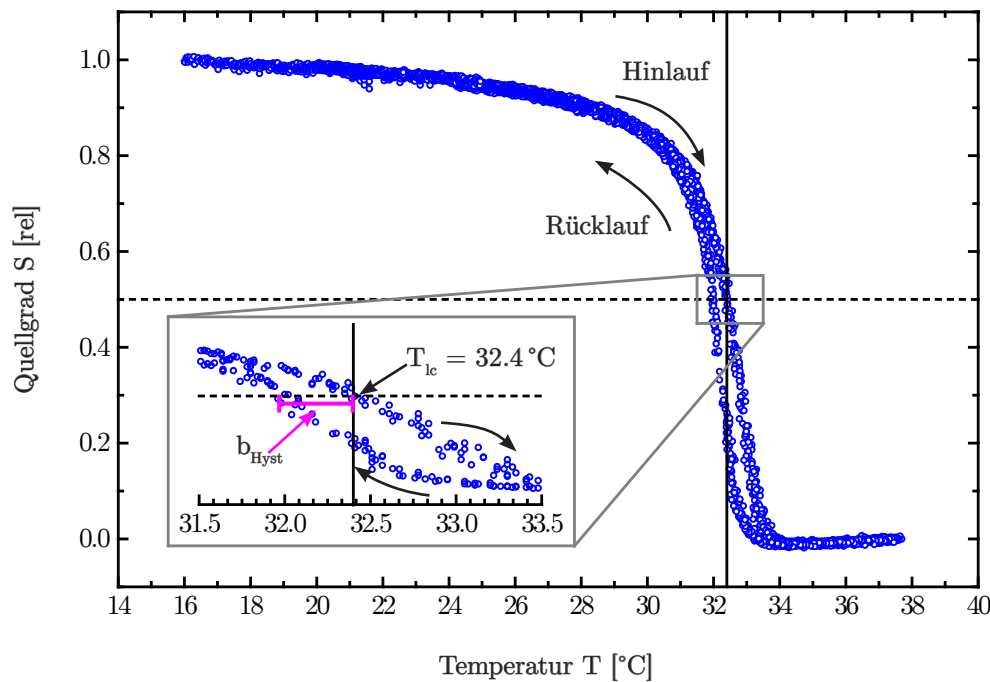


Abbildung 4.2: Quellgrad als Funktion der Temperatur für beide Zyklen der Probe P2 aus Abbildung 4.1. Vergrößert dargestellt ist der Bereich um die LCST. Horizontale und vertikale schwarze Hilfslinien: Bestimmung der LCST. Die Pfeile zeigen die Schalttrichtung an. Magentafarbene Hilfslinie: Markierung der auftretenden Hysterese.

Das Auftreten einer solchen Hysterese für PNIPAAm wurde bereits vereinzelt in Arbeiten von Wu und Zhang am Schaltverhalten von Einzelketten [61,225,226] und auch an Bürsten [227] beobachtet. Im Gegensatz zu vorherigen Arbeiten wird der Phasenübergang und die Hysterese von PNIPAAm bislang nicht so detailliert abgebildet, wie in dieser Arbeit. Auf Basis dynamischer lichtstreuungs- und infrarotspektroskopischer Experimente liefert die Arbeit [225] einen Erklärungsansatz für das Auftreten einer Hysterese für

PNIPAAm, welcher auch auf eine dichtgepfropfte Bürste übertragen werden kann. Wie in Abbildung 2.13 (Kapitel 2.2.3.1) gezeigt, bildet PNIPAAm im kollabierten Zustand intermolekulare Amid-Amid-Wasserstoffbrückenbindungen ($\text{C}=\text{O}\cdots\text{NH}$). Wird die LCST wieder unterschritten erfolgt das sukzessive Aufbrechen dieser Bindungen. Es wird vermutet, dass dieses jedoch an der LCST nicht vollständig geschieht, sondern statistisch wenige Bindungen noch bestehen bleiben. Diese Bindungen wirken für bereits gequollene Segmente als Quervernetzer und sorgen dafür, dass das System nicht ungehindert quellen kann. Erst bei einem deutlichen Unterschreiten der LCST werden diese verbleibenden Bindungen aufgebrochen und somit die Ketten zum vollständigen Quellen freigegeben. Dieser Effekt spielt sich nur im unmittelbaren Bereich des Phasenübergangs ab. Bereits unterhalb von 30 °C verschwindet die Hysterese.

Es existieren verschiedene Möglichkeiten die LCST des Polymers anhand einer Quellgradkurve zu definieren. Im Rahmen dieser Arbeit wird die LCST an dem Punkt definiert, an welchem sich der Quellgrad auf dem Hinweg gerade auf halber Höhe befindet. Dies entspricht dem Schnittpunkt der gestrichelten Hilfslinie mit der Quellgradkurve bei $S(T_{lc}) = 0.5$. Die LCST ist als vertikale Hilfslinie im Diagramm eingezeichnet und beträgt für die verwendete Probe P2 32.4 °C mit einem Ablesefehler von ± 0.1 °C. Dies entspricht der Messgenauigkeit des verwendeten Thermistors A (siehe Kapitel 3.4.3.2). Die Definition der LCST auf halber Höhe ist sinnvoll in Hinsicht auf die Auswertung der lokalen Schaltstrukturen, da hier auch der Radius r_{lc} anhand einer Profillinie auf halber Höhe definiert

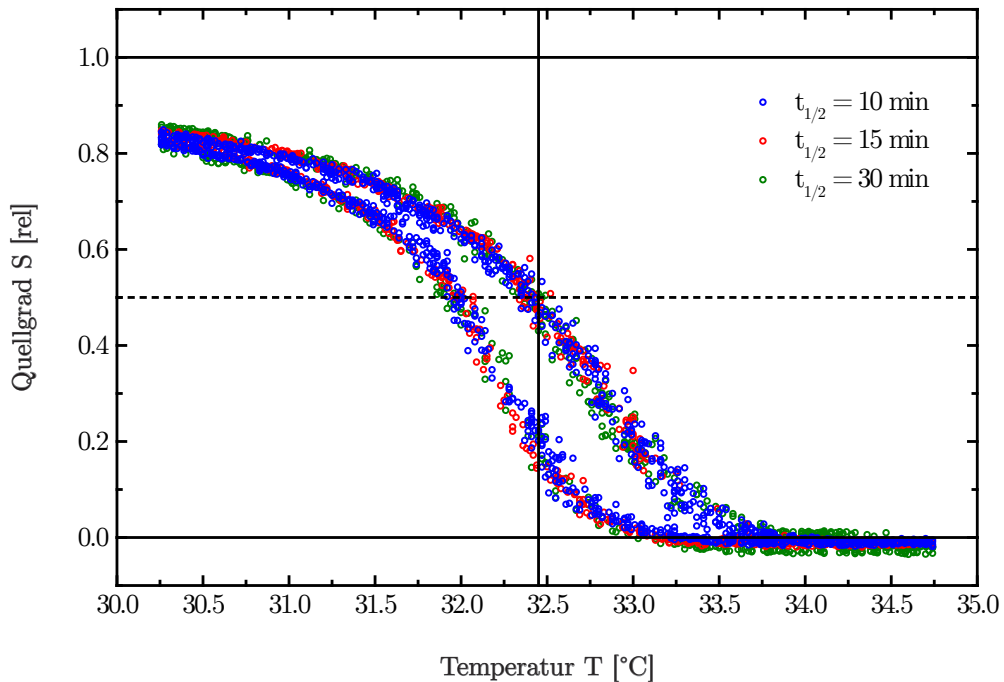


Abbildung 4.3: Quellgrad als Funktion der Temperatur für zwei weitere Temperaturrampen (rote und grüne Kreise) für die Probe P2 zusammen mit dem aus Abbildung 4.1. gezeigten Doppelzyklus (blaue Kreise).

wird. So kann dem Radius die hier im stationären Kühl- und Heizexperiment bestimmte LCST direkt zugewiesen werden. Dass die durchgeführten Messungen tatsächlich im thermodynamischen Gleichgewicht durchgeführt werden, zeigen weitere Ergebnisse in Abbildung 4.3. Hier wurden Quellgradkurven mit längeren Temperaturrampen aufgenommen. In Blau ist dazu der bereits gemessene Doppelzyklus mit $t_{0.5} = 10$ Minuten gezeigt. In rot und grün kommen hierzu zwei Einzelzyklen, die jeweils mit $t_{0.5} = 15$ Minuten und $t_{0.5} = 30$ Minuten aufgenommen wurden, dazu. Alle Kurven liegen unabhängig von der verwendeten Temperaturrampe sehr gut übereinander. Dies beweist, dass sich der Quellgrad bei jeder Temperatur im thermodynamischen Gleichgewicht befindet und somit eine echte thermodynamische Hysterese vorliegt. Zusätzlich spricht dies für die ausgezeichneten stabilen Messbedingungen und die Reproduzierbarkeit der Experimente.

4.1.1.2. Einfluss der Schichtdicke

Im nächsten Schritt werden Proben verschiedener Schichtdicken untersucht und untereinander verglichen. In Abbildung 4.4 ist das Ergebnis eines typischen Heiz- und Kühl-experiments für ausgewählte Proben mit unterschiedlichen Schichtdicken gezeigt. Die gemessenen Quellgradkurven unterscheiden sich deutlich voneinander und müssen im Kontext der durchgeführten Rechnungen aus Anhang 6.3 diskutiert werden.

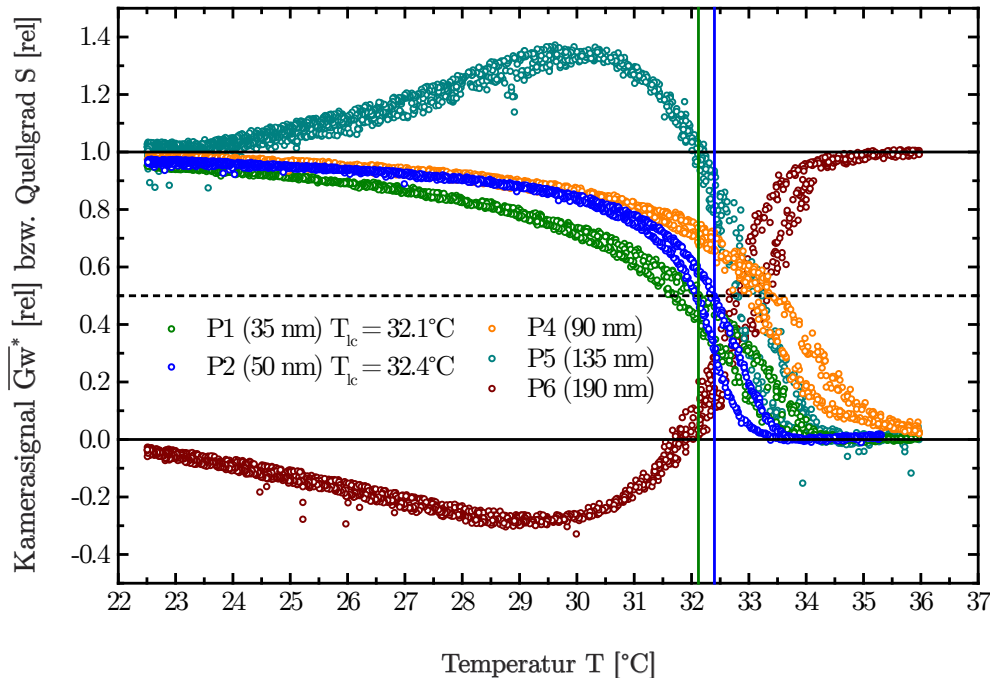


Abbildung 4.4: Quellgrad S als Funktion der Temperatur für verschiedene PNIPAAm-Proben mit unterschiedlichen Schichtdicken mit der Referenzprobe P2 aus Abbildung 4.1 (blaue Kreise). Nur für dünne Proben entspricht $\overline{Gw^*}$ auch dem Quellgrad S der Polymerbürste. Vertikale Hilfslinien: Markierung der LCST im Hinlauf für P1 und P2.

Analog zur Diskussion aus dem vorherigem Kapitel für die Referenzprobe P2 mit 50 nm kann auch für die Probe P1 mit einer Schichtdicke von 30 nm davon ausgegangen werden, dass der Quellgrad eine lineare Funktion der Reflektivität ist. Hier wurde eine LCST von 32.4 °C gemessen. Auch für P1 wird ein typischer Phasenübergang mit einem Anfangszustand bei $S = 1$ und einem Endzustand bei $S = 0$ gemessen. Die LCST wird auf halber Höhe bei $S = 0.5$ zu 32.12 °C bestimmt.

Im Allgemeinen hängt die genaue Lage der LCST von PNIPAAm in Wasser von vielen experimentellen Parametern, wie beispielsweise von der Molmassenverteilung oder der Konzentration ab. Für die Proben P1 und P2 wird eine molare Masse von 47.5 bzw. 67.9 kg/mol abgeschätzt (siehe Anhang 6.1.1). Viele Untersuchungen zum Trübungspunkt von PNIPAAm Lösungen zeigen, dass die LCST in diesem Molmassenbereich bei 32 °C ± 1 °C liegt. Erst bei Molmassen < 10 kg/mol tritt eine deutliche Erhöhung der LCST von bis zu 10 °C auf [52,228].

Für die Probe P4 mit einer trockenen Schichtdicke von 90 nm wird ebenfalls ein ähnlicher Phasenübergang gemessen, jedoch beträgt die LCST auf halber Höhe etwa 33.5 °C. Für diese Probe wird eine Molmasse von 120 kg/mol abgeschätzt. Für diese Molmassen werden kritische Temperaturen von 32–34 °C angegeben [228,229]. Allerdings kann hier nicht mehr vorausgesetzt werden, dass das gemittelte Kamerasignal $\overline{G_w^*}$ tatsächlich den Quellgrad S der Bürste widerspiegelt (siehe Anhang 6.3).

Noch deutlicher zeigt sich dies im Fall der Proben P5 und P6 mit trockenen Schichtdicken von 135 bzw. 190 nm. Hier ergeben sich komplexere Kurven als Funktion der Temperatur, was dafür spricht, dass hier der Zusammenhang zwischen Quellgrad und Kamerasignal nicht mehr linear ist. Die Probe P5 zeigt beispielsweise ein zusätzliches Maximum bei etwa 29–30 °C vor dem eigentlichen Phasenübergang. Im Fall der Probe P6 mit einer Schichtdicke von 135 nm wird ein inverses Messsignal beobachtet, das bei etwa 29–30 °C ein Minimum durchläuft.

Die Proben P5 und P6 können daher nicht ohne weiteres ausgewertet werden, da kein linearer Zusammenhang zwischen Quellgrad und Kamerasignal besteht. Für die Auswertung der Thermodynamik und der Schaltkinetik sind daher dünne Proben mit einer Schichtdicke von 30–65 nm zu verwenden.

4.1.1.3. Einfluss des Wellenlängenspektrums

Die Rechnungen in Anhang 6.3 zeigen am Beispiel einer Bürste mit einer Schichtdicke von 65 nm, dass das Wellenlängenspektrum der Beleuchtungsquelle und die spektrale Empfindlichkeit der Kamera keinen Einfluss auf die lineare Abhängigkeit der Reflektivitätsänderung der Oberfläche als Funktion des Quellgrads hat.

Experimentell wird diese Vorhersage untersucht, indem anhand von ausgewählten Proben stationäre Heiz- und Kühlexperimente mit unterschiedlichen Wellenlängenspektren durchgeführt werden. Die bereits gezeigten Experimente aus Abbildung 4.4 werden mit der

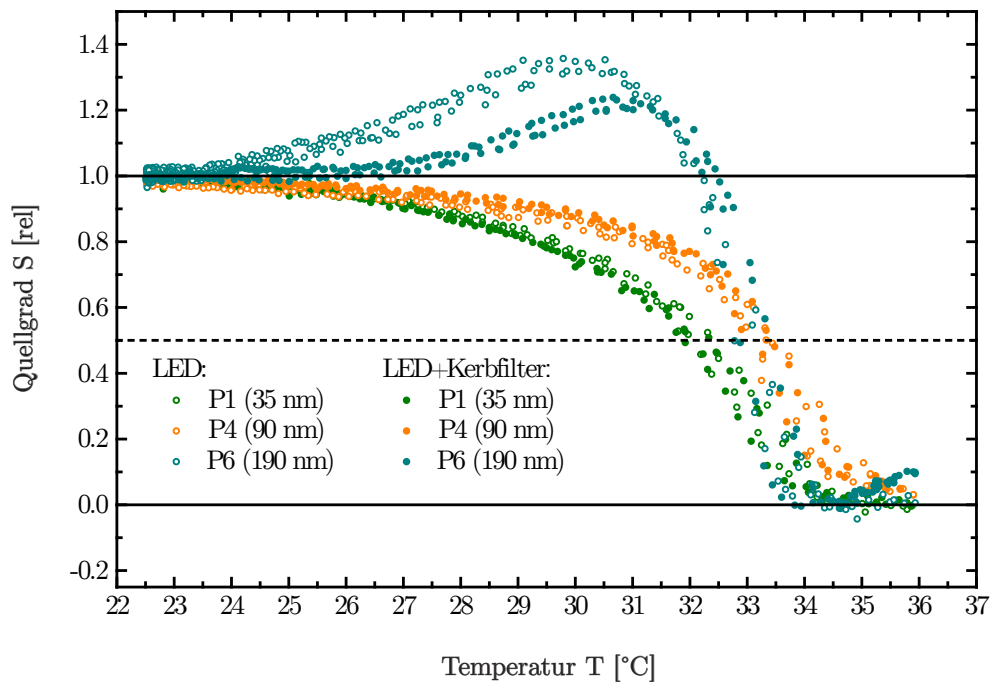


Abbildung 4.5: Quellgrad S als Funktion der Temperatur für ausgewählte PNIPAAm-Proben mit einer Schichtdicke von 35, 90 und 190 nm. Gezeigt sind die Quellgradkurven aus vorheriger Abbildung (leere Kreise) sowie die Quellgradkurven unter Verwendung des Kerbfilters ($\lambda = 532 \text{ nm} \pm 30 \text{ nm}$) zur Einschränkung des Wellenlängenbereichs (gefüllte Kreise).

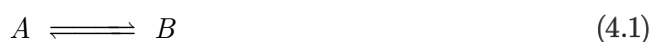
LED-Beleuchtungsquelle und der Watec-Kamera durchgeführt. In einem zweiten Durchlauf wird zusätzlich, bei ansonsten unveränderten Messbedingungen, ein Kerbfilter in den Strahlengang gesetzt. In Kapitel 3.4.4.3 wird gezeigt, dass dadurch das Wellenlängenspektrum der LED deutlich eingeschränkt wird. In Abbildung 4.5 sind die Ergebnisse anhand der Proben P1, P4 und P6 gezeigt. Zum einen sind die bereits diskutierten Ergebnisse aus Abbildung 4.4 gezeigt (leere Kreise). Hinzu kommen dann die Quellgradkurven, die unter Verwendung des Kerbfilters aufgenommen werden (gefüllte Kreise).

Für die beiden dünnen Proben einer PNIPAAm Schichtdicke von 35 und 90 nm liegen die Kurven aus dem jeweiligen Experiment in guter Näherung übereinander. Dies bedeutet, dass das Wellenlängenspektrum keinen signifikanten Einfluss auf das Messsignal hat.

Für die dickste Probe P6 mit einer Schichtdicke von 190 nm hingegen, treten deutliche Diskrepanzen auf. Zum einen verschiebt sich die Lage des beobachteten Maximums bei 25–30 °C um etwa 2 °C hin zu höheren Temperaturen und die relative Intensität nimmt ab. Zum anderen verändert sich auch die Form des Plateaus im Bereich von 34–36 °C. Das Messsignal unter Verwendung des Kerbfilters nimmt in diesem Bereich wieder deutlich zu. Diese Beobachtungen zeigen erneut, dass hier ein nichtlinearer Zusammenhang zwischen Quellgrad und Messsignal besteht.

4.1.1.4. Einführung des thermodynamischen Modells

Aus den Quellgradkurven der dünnen PNIPAAm-Proben können wichtige thermodynamische Größen wie die Änderung der freien Enthalpie ΔG , Schaltenthalpie ΔH , Schaltentropie ΔS sowie die Wärmekapazität C_p als Funktion der Temperatur berechnet werden. Hierzu wird für den Phasenübergang ein thermodynamisches Modell entwickelt. Die einfachste und naheliegendste Möglichkeit besteht darin, diesen Phasenübergang mit zwei Zuständen, einem gequollenem Anfangszustand A und einem kollabierten Endzustand B, zu beschreiben. Zwischen diesen Zuständen besteht ein thermodynamisches Gleichgewicht ohne Zwischenstufen oder Übergangszustände, sodass ein kontinuierlicher und reversibler Übergang von A nach B und umgekehrt möglich ist:



Quantitativ können die Mengen von A und B analog zu einer chemischen Reaktion durch die Konzentrationen der gequollenen Spezies [A] und der kollabierten Spezies [B] ausgedrückt werden. Zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstante K wird das Massenwirkungsgesetz des thermodynamischen Gleichgewichts (4.1) formuliert:

$$K = \frac{[B]}{[A]} \quad (4.2)$$

Die Besonderheit dieses Gleichgewichts besteht darin, dass die Gesamtkonzentration aller Ketten während des Phasenübergangs erhalten bleibt, da die Ketten lediglich ihre Konformation ändern. Werden die Konzentrationen für [A] und [B] relativ angegeben, gilt somit für die Summe beider Konzentrationen:

$$[A] + [B] = 1 \quad (4.3)$$

Die Gleichung (4.3) kann als Randbedingung in das Massenwirkungsgesetz (4.2) eingesetzt werden. Bezüglich der Spezies A gilt dann für die Gleichgewichtskonstante:

$$K = \frac{1 - [A]}{[A]} \quad (4.4)$$

Die relative Konzentration der beiden Spezies ist mit dem Quellgrad S der Bürste verknüpft. Liegt das Gleichgewicht vollständig auf der Seite von A, ist die Konzentration von [A] = 1 und der Quellgrad ist S = 1. Liegt das Gleichgewicht vollständig auf der Seite von B

ist die Konzentration von $[A] = 0$ und der Quellgrad $S = 0$. Der temperaturabhängige Quellgrad $S(T)$ ist also ein Maß für die relative Konzentration der Spezies A, sodass $S(T) = [A]$ gilt. Somit ist die Gleichgewichtskonstante $K(T)$ im Massenwirkungsgesetz eine Funktion des Quellgrads $S(T)$ und wie folgt definiert:

$$K(T) = \frac{1 - S(T)}{S(T)} \quad (4.5)$$

In Abbildung 4.6 ist schematisch das Vorgehen zur Analyse der Daten gezeigt. Zunächst wird eine Quellgradkurve $S(T)$ mit Gleichung (4.5) in eine Gleichgewichtskurve $K(T)$ umgerechnet.

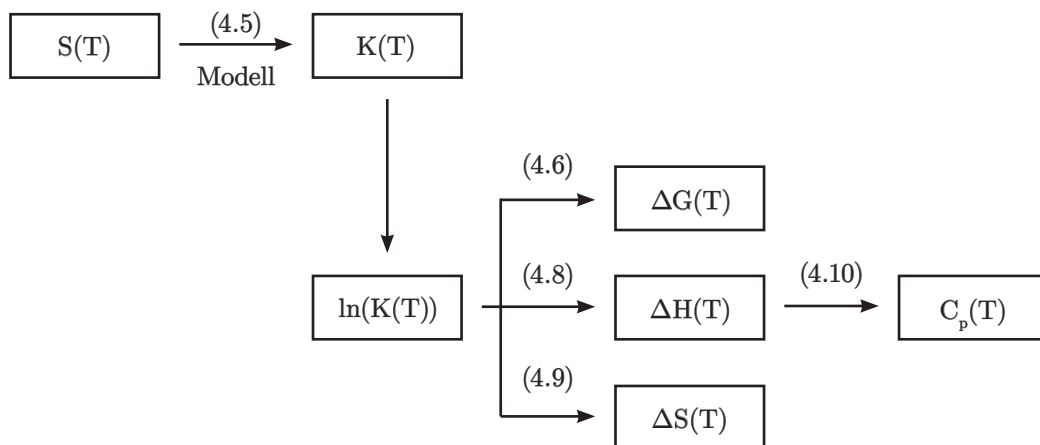


Abbildung 4.6: Schema zur Berechnung der wichtigsten thermodynamischen Größen für den Phasenübergang, ausgehend von den Quellgradkurven als Funktion der Temperatur $S(T)$. Über den Pfeilen sind die jeweils verwendeten Gleichungen gezeigt.

Für die Bestimmung der weiteren thermodynamischen Größen wird zunächst die logarithmierte Gleichgewichtskurve $\ln(K(T))$ bestimmt, mit welcher folgend alle wesentlichen thermodynamischen Größen berechnet werden können. Die Berechnung der Änderung der freien Enthalpie $\Delta G(T)$ erfolgt direkt aus der logarithmierten temperaturabhängigen Gleichgewichtskonstante:

$$\Delta G(T) = -RT \ln(K(T)) \quad (4.6)$$

Die Bestimmung der temperaturabhängigen Änderung der Schaltenthalpie und -entropie erfolgt aus der linearisierten Form der Van't-Hoff-Gleichung. Die Van't-Hoff-Gleichung

liefert in der Thermodynamik den Zusammenhang zwischen der Lage des Gleichgewichts und der Temperatur und ergibt sich aus der Gibbs-Helmholtz-Gleichung (2.9) und Gleichung (4.6):

$$\ln(K(T)) = - \underbrace{\frac{\Delta H}{R}}_{= m_{\ln K}} \cdot \frac{1}{T} + \underbrace{\frac{\Delta S}{R}}_{= b_{\ln K}} \quad (4.7)$$

In der linearisierten Form (Gleichung (4.7)) wird $\ln(K(T))$ gegen $1/T$ aufgetragen. Aus der Steigung $m_{\ln K}$ wird so die Änderung der Enthalpie bestimmt. Die Ergebnisse aus dem nachfolgenden Kapitel werden jedoch zeigen, dass die Steigung $m_{\ln K}$ keine Konstante, sondern selbst eine Funktion der Temperatur ist. Damit ergibt sich für die temperaturabhängige Änderung der Schaltenthalpie $\Delta H(T)$:

$$\Delta H(T) = -R \cdot m_{\ln K}(T) \quad (4.8)$$

Aus dem Achsenabschnitt $b_{\ln K}$ jeder einzelnen Tangente mit einer Steigung $m_{\ln K}(T)$ wird im nächsten Schritt die temperaturabhängige Änderung der Schaltentropie $\Delta S(T)$ bestimmt. Hier wird Gleichung (4.7) nach $\Delta S(T)$ aufgelöst und lokal bei der Temperatur T bestimmt:

$$\Delta S(T) = R \ln(K(T)) + \frac{-R \cdot m_{\ln K}(T)}{T} \quad (4.9)$$

Die Wärmekapazität bei konstantem Druck C_p wird unter Verwendung der bereits eingeführten Definition für die Schaltenthalpie $\Delta H(T)$ aus Gleichung (4.8) berechnet. Hier wird in erster Näherung angenommen, dass die Schaltenthalpie innerhalb eines kleinen Temperaturintervalls konstant ist. In diesem Fall ergibt sich C_p durch folgende Gleichung:

$$C_p(T) = \left(\frac{\partial H(T)}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H(T)}{\Delta T} = \frac{-R \cdot m_{\ln K}(T)}{\Delta T} \quad (4.10)$$

4.1.1.5. Bestimmung thermodynamischer Größen

Die dünne Probe P2 wird im Folgenden nach dem thermodynamischen Modell aus dem vorherigen Kapitel ausgewertet. Es wird sowohl der Hinlauf (A→B) der Aufheizphase, als auch der Rücklauf (B→A) der Abkühlphase betrachtet. In Abbildung 4.7 wird zunächst die Quellgradkurve S dieser Probe in a) mit der logarithmierten Gleichgewichtskonstante $\ln(K)$ in b) als Funktion der Temperatur gegenübergestellt.

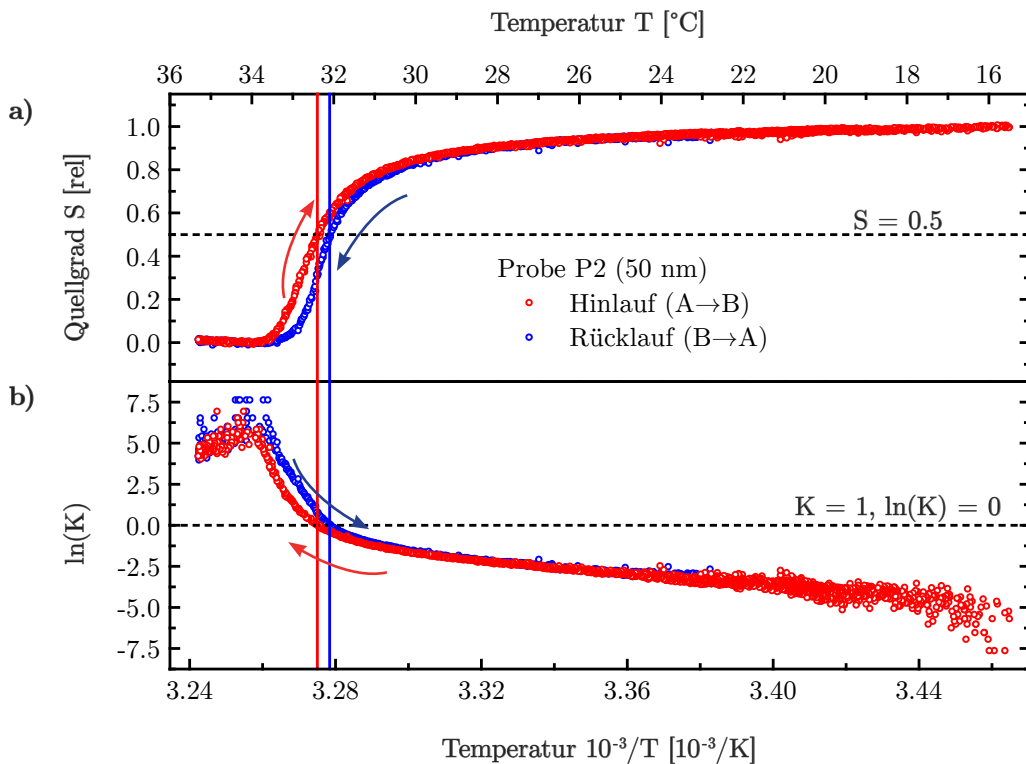


Abbildung 4.7: a) Quellgrad S als Funktion der fallenden Temperatur für die Probe P2 (50 nm). b) Logarithmierte Gleichgewichtskonstante als Funktion der inversen absoluten Temperatur. Gezeigt sind Hinlauf A→B der Heizphase (rote Kreise) und Rücklauf B→A der Abkühlphase (blaue Kreise). Vertikale Hilfslinie: Markierung der LCST im Hinlauf bei 32.4°C und im Rücklauf bei 32.1°C in a) bzw. bei der inversen Temperatur in b).

Wie bereits diskutiert, wird bei $S = 0.5$ die LCST im Hinlauf mit 32.4°C bestimmt und im Rücklauf mit 32.1°C . Diese beiden Temperaturen in b) sind dann bei $K(T) = 1$ bzw. $\ln(K(T)) = 0$ abzulesen, da sich hier das System im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Oberhalb der LCST ist die Polymerbürste kollabiert, d. h. die Konzentration der kollabierten Spezies [B] ist maximal. Somit ist der Quellgrad $S = 0$ und $K(T)$ bzw. $\ln(K(T))$ sind maximal. Unterhalb der LCST liegt die Polymerbürste im gequollenen Zustand vor, d. h. es gilt $S = 1$ und $K(T)$ bzw. $\ln(K(T))$ sind minimal. Der Fehler von

$\ln(K(T))$ nimmt an den jeweiligen Endzuständen des Phasenübergangs sowohl unterhalb von etwa 20 °C als auch oberhalb der LCST ab etwa 33 °C deutlich zu. Dies resultiert direkt aus Gleichung (4.5), in welcher sich die Gleichgewichtskonstante K und damit auch die logarithmierte Form $\ln(K(T))$ um so empfindlicher ändert, desto näher sich der Quellgrad S gegen $S \rightarrow 0$ bzw. gegen $S \rightarrow 1$ bewegt.

Als Konsequenz hieraus folgt unter anderem, dass bei hohen Temperaturen ab etwa 34 °C die Gleichgewichtskonstante in der Form $\ln(K(T))$ scheinbar wieder abnimmt. Bei genauerer Betrachtung nimmt auch der Quellgrad S oberhalb der LCST marginal wieder zu. Vermutlich handelt es sich hierbei jedoch nicht um einen echten Schalteffekt der Polymerbürste, sondern um ein Messartefakt, denn es gibt keinen plausiblen Grund dafür, dass nach dem Schaltprozess die kollabierte Schicht wieder aufquellen sollte.

Aus der logarithmierten Gleichgewichtskonstanten $\ln(K(T))$ können nach dem Schema aus Abbildung 4.6 der freien Enthalpie ΔG , die Änderung der Schaltenthalpie ΔH , die Änderung der Schaltentropie ΔS und die Wärmekapazität C_p für den Phasenübergang der thermoresponsiven Polymerbürste bestimmt werden. Grundsätzlich bieten sich hierbei unterschiedliche Auswertungsmethoden an, diese Berechnungen ausgehend von $\ln(K(T))$ durchzuführen. Die Methoden werden anhand von Abbildung 4.8a) gegenüber gestellt und diskutiert.

Die einfachste Möglichkeit (Methode I) besteht darin $\ln(K(T))$ direkt aus den Rohdaten weiter zu verarbeiten. Der Kurvenverlauf aus Abbildung 4.8a) I entspricht also dem Verlauf aus Abbildung 4.7b). Der Vorteil bei dieser Methode besteht darin, dass ΔG direkt aus den Rohdaten bestimmt werden kann. Der Nachteil dieser Methode liegt jedoch in der Berechnung von ΔH , ΔS und C_p , da diese Größen aus der Ableitung von $\ln(K(T))$ hergeleitet werden müssen. Die Berechnung einer numerischen Ableitung der Rohdaten ist aus zwei Gründen problematisch. Zum einen liegen oftmals aufgrund des Messprozesses mehrere Datenpunkte von $\ln(K)$ an einer Temperatur vor, sodass der Differenzenquotient an dieser Stelle unendlich groß wird. Zum anderen weisen die Messdaten eine Streuung auf, die dazu führt, dass die Ableitung zwischen zwei benachbarten $\ln(K(T))$ permanent das Vorzeichen wechselt. Deshalb werden ΔH , ΔS und C_p nicht aus den Rohdaten bestimmt und diese Methode verworfen. Stattdessen ist es sinnvoll die $\ln(K(T))$ -Rohdaten vor der Berechnung der thermodynamischen Parameter entweder zu Glätten (Methode II) oder durch eine Fitfunktion anzupassen (Methode III). Auf diesem Weg wird die Streuung minimiert und die Daten auf die wesentliche Information reduziert.

Die geglätteten $\ln(K(T))$ sind in Abbildung 4.8a) II gezeigt. Die Datenglättung erfolgt in zwei Schritten. Zunächst wird über alle $\ln(K)$, welche an einer Temperatur vorliegen, gemittelt. Im zweiten Schritt wird dann über ein Temperaturintervall von 0.25 °C der gleitende Durchschnitt über die jeweiligen $\ln(K(T))$ -Werte gebildet. Dieses Intervall wird gewählt, weil es der 2.5fachen Messauflösung des verwendeten Thermistors A (0.1 °C) entspricht und gute Glättungsergebnisse liefert. Der Fehler von $\ln(K(T))$ wird aus dem Fehler des Quellgrads S fortgepflanzt und ist für Hin- und Rücklauf als Fehlerband

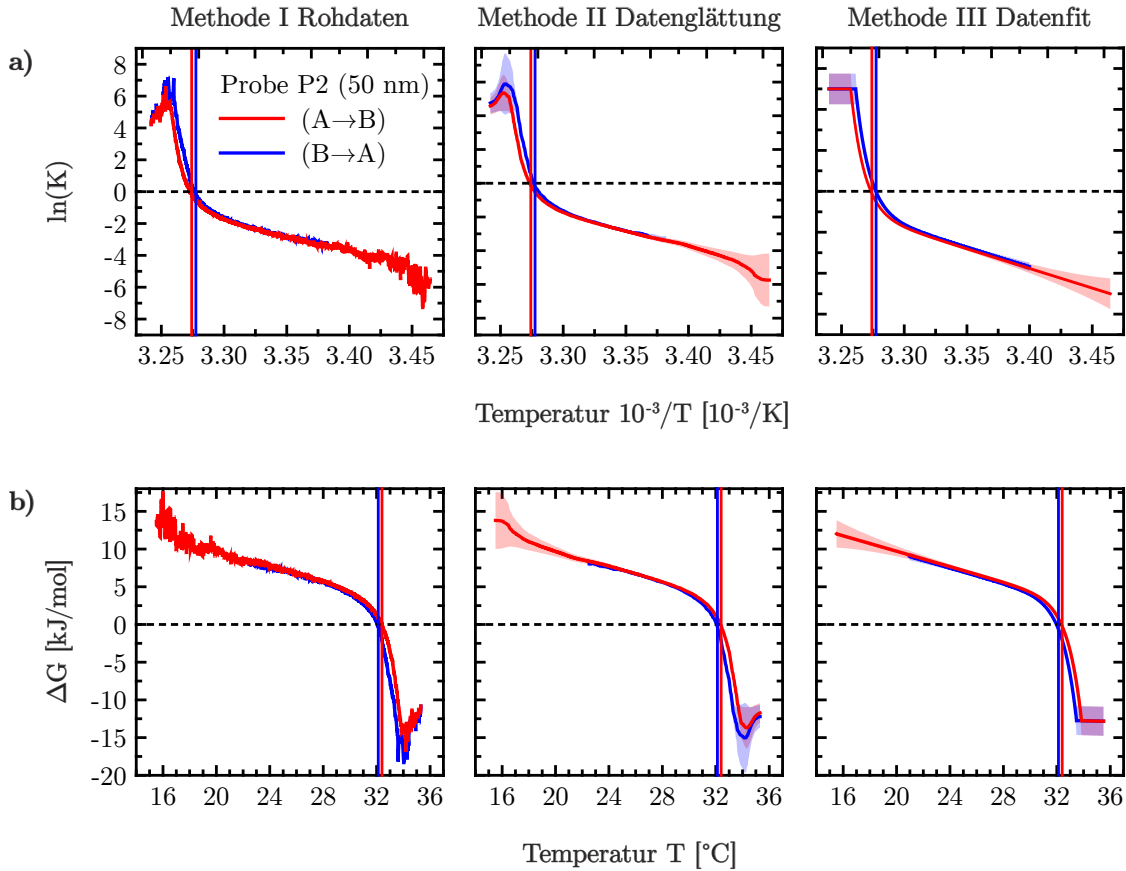


Abbildung 4.8: Thermodynamische Größen für den Phasenübergang von PNIPAAm in Wasser für die Probe P2 (50 nm) für Hinlauf (rot) und Rücklauf (blau) für drei unterschiedliche Methoden der Datenauswertung (siehe Text). a) Logarithmierte Gleichgewichtskonstante $\ln(K)$. b) Änderung der freien Enthalpie ΔG . Vertikale Hilfslinien: Markierung der LCST im Hinlauf bei $32.4^\circ C$ und im Rücklauf bei $32.1^\circ C$. Rote und blaue Flächen in II und III: Markierung der Fehlergrenzen.

gezeigt. Der Fehler bei der Bestimmung des Quellgrads S wiederum beträgt ± 0.005 und wird aus dem Signalrauschen der Kamera bestimmt. Erwartungsgemäß ist der Fehler von $\ln(K(T))$ oberhalb der LCST bzw. unterhalb der Raumtemperatur am größten, da hier auch die Streuung der Rohdaten zunimmt. Der Vorteil der Methode II besteht darin, dass der Kurvenverlauf der Rohdaten sehr gut beschrieben wird und die Daten so weit reduziert sind, dass die Berechnung einer numerischen Ableitung möglich ist. Der Nachteil dieser Methode ist, dass für die Mittlungs- und Glättungsschritte individuelle Entscheidungen benötigt werden, für welche sinnvolle Annahmen getroffen werden müssen. Die mit dieser Methode bestimmten thermodynamischen Werte hängen somit immer empfindlich davon ab, wie stark geglättet wird und mit welcher mathematischen Methode die Glättung durchgeführt wird.

Insbesondere aus diesem Grund wird daher die Methode III eingeführt, d. h. das Anfitzen

der Rohdaten mit einer geeigneten Fitfunktion. Diese Fitfunktion wird automatisch mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an die Rohdaten angepasst. Die Schwierigkeit bei dieser Methode besteht darin, dass der gesamte Kurvenverlauf $\ln(K(T))$ nicht durch eine einzige stetige Funktion beschrieben werden kann, sondern der Datensatz abschnittsweise angefitet werden muss. Hierzu werden zwei Teilfunktionen verwendet. Der Plateauabschnitt oberhalb der LCST wird durch eine Geradengleichung ohne Steigung angefitet. Für den restlichen Bereich, in welchem $\ln(K(T))$ mit fallender Temperatur abnimmt wird eine Doppel exponentialfunktion verwendet. Damit werden mit der gesamten Fitfunktion zwar nicht die Bereiche oberhalb der LCST und bei tiefen Temperaturen beschrieben, jedoch aber der in dieser Arbeit diskutierte Bereich beginnend bei Raumtemperatur bis knapp über die LCST. Die Fehlerbänder für Hin- und Rücklauf ergeben sich analog zur Methode II durch die Fehlerfortpflanzung des Fehlers des Quellgrads S . Der Vorteil des Fits gegenüber einer Datenglättung liegt darin, dass dieser auf die Rohdaten ohne Zwischenschritte angewendet werden kann und dass die numerische Ableitung sehr einfach zu bestimmen ist.

Im Folgenden wird zuerst die Änderung der freien Enthalpie ΔG für alle drei Methoden für das Kollabieren ($A \rightarrow B$) und das Quellen ($B \rightarrow A$) betrachtet. Diese ist in Abbildung 4.8b) gezeigt. In Tabelle 4.1 sind Werte für ΔG bei der Temperatur $T = 23^\circ\text{C}$ (Raumtemperatur), der LCST und bei 33°C zusammengefasst. Aus der Fehlerbetrachtung ergibt sich, dass ΔG in diesem Temperaturbereich mit einem maximalen Fehler von 5 % angegeben werden kann. Unterhalb der LCST ist ΔG positiv, sodass der Schaltprozess thermodynamisch verboten ist. Zudem sind die Werte bei 23°C für Hin- und Rücklauf identisch, da die Hysterese hier nicht mehr auftritt. An der LCST gilt $\Delta G = 0 \text{ kJ/mol}$ (gestrichelte Linie) und das System befindet sich im thermodynamischen Gleichgewicht. Die entsprechende Gleichgewichtskonstante beträgt $K(T) = 1$ bzw. $\ln(K(T)) = 0$. Oberhalb der LCST wird ΔG negativ, der Schaltprozess kann also spontan ablaufen. Bei 33°C ist ΔG für den Rücklauf aufgrund der Hysterese um einen Faktor 2 kleiner als im Hinlauf. Die Daten zeigen auch, dass alle Methoden hier vergleichbare Ergebnisse liefern.

Tabelle 4.1: Änderung der freien Enthalpie ΔG für den Phasenübergang von PNIPAAm in Wasser für die Probe P2 (50 nm) aus Abbildung 4.8 bei Raumtemperatur (23°C), LCST und 33°C .

Methode	P2 (50 nm)	LCST [$^\circ\text{C}$]	$\Delta G_{23^\circ\text{C}}$ [kJ/mol]	ΔG_{lc} [kJ/mol]	$\Delta G_{33^\circ\text{C}}$ [kJ/mol]
I Rohdaten	(A→B)	32.4	8.3 ± 0.4	0 ± 0.05	-3.6 ± 0.1
	(B→A)	32.1	8.1 ± 0.3	0 ± 0.05	-7.3 ± 0.3
II Glättung	(A→B)	32.4	8.2 ± 0.4	0 ± 0.05	-3.6 ± 0.1
	(B→A)	32.1	8.0 ± 0.3	0 ± 0.05	-7.4 ± 0.3
III Datenfit	(A→B)	32.4	8.2 ± 0.4	0 ± 0.05	-3.5 ± 0.1
	(B→A)	32.1	8.0 ± 0.3	0 ± 0.05	-7.1 ± 0.2

Im Folgenden werden nun die thermodynamischen Größen ΔH , ΔS und C_p für die Methoden II und III in Abbildung 4.9 gegenübergestellt. Wie auch bei ΔG erfolgt die Diskussion der Parameter im Bereich zwischen Raumtemperatur ab 23°C bis knapp oberhalb der LCST (33°C). In diesem Bereich liefern beide Methoden vergleichbare Ergebnisse, während der Temperaturbereich darunter bzw. darüber mit dem Fit nicht beschrieben wird. In Tabelle 4.1 sind ferner Werte bei den Temperaturen $T = 23^\circ\text{C}$ (Raumtemperatur), der LCST und bei 33°C zusammengefasst.

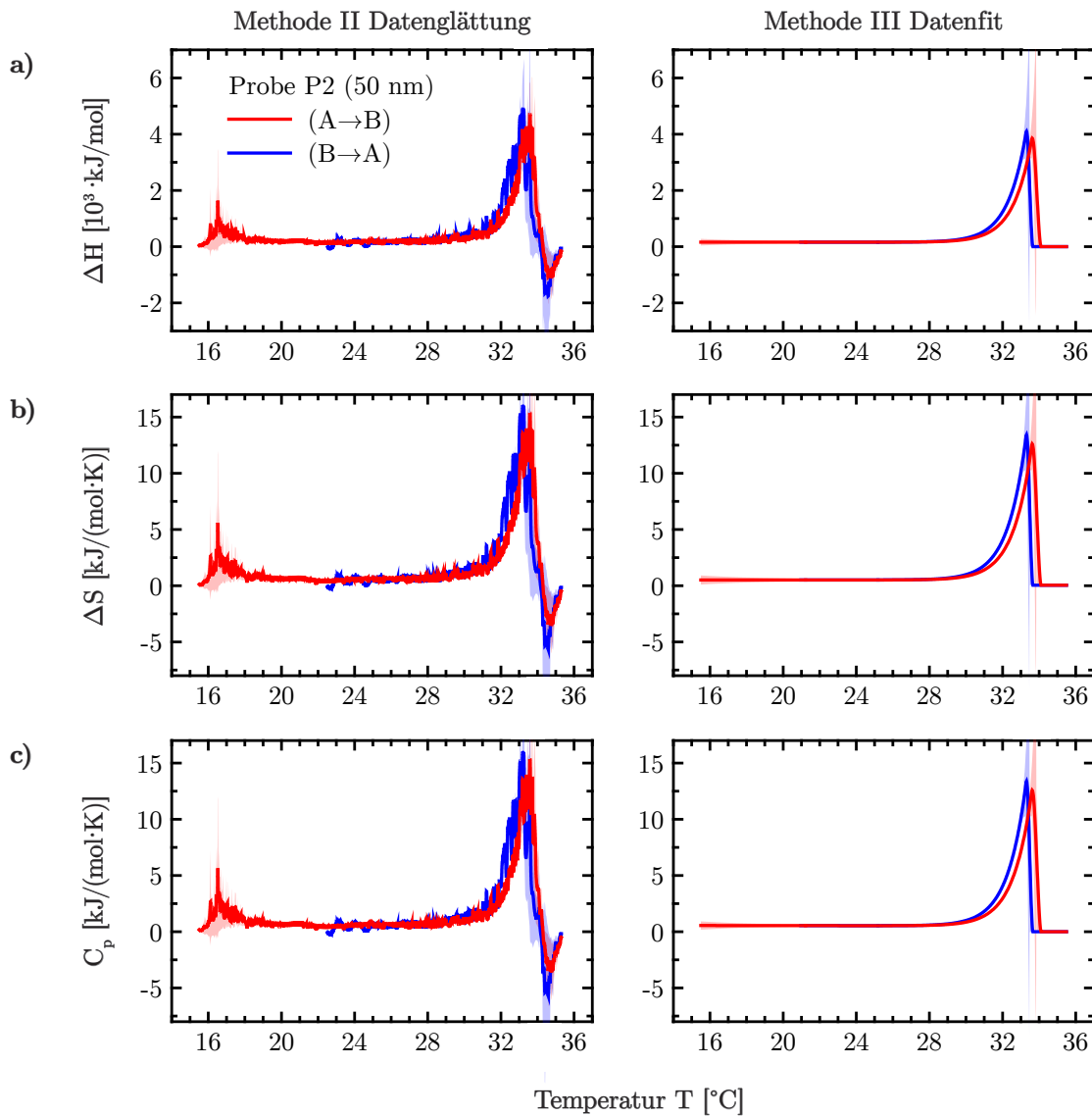


Abbildung 4.9: Thermodynamische Größen für den Phasenübergang von PNIPAAm in Wasser für die Probe P2 (50 nm) für Hinlauf (rot) und Rücklauf (blau) für die Datenauswertungsmethoden II (Datenglättung) und III (Datenfit). a) Änderung der Schaltenthalpie ΔH . b) Änderung der Schaltentropie ΔS . c) Wärmekapazität bei konstantem Druck C_p . Vertikale Hilfslinien: Markierung der LCST im Hinlauf bei 32.4°C und im Rücklauf bei 32.1°C . Rote und blaue Flächen in II und III: Markierung der Fehlergrenzen.

Tabelle 4.2: Änderung der Schaltenthalpie ΔH , Schaltentropie ΔS sowie die Wärmekapazität C_p für den Phasenübergang von PNIPAAm in Wasser für die Probe P2 (50 nm) aus Abbildung 4.8 bei Raumtemperatur (23°C), LCST und 33°C.

Methode	P2 (50 nm)	LCST [°C]	$\Delta H_{23^\circ\text{C}}$ [kJ/mol]	ΔH_{lc} [kJ/mol]	$\Delta H_{33^\circ\text{C}}$ [kJ/mol]
II Glättung	(A→B)	32.4	125.0 ± 17.3	1259.0 ± 11.3	2256.8 ± 45.4
	(B→A)	32.1	154.3 ± 23.0	1355.3 ± 15.5	3501.2 ± 384.3
III Datenfit	(A→B)	32.4	159.4 ± 22.0	1271.0 ± 14.4	2203.2 ± 28.4
	(B→A)	32.1	159.6 ± 20.4	1346.0 ± 10.3	3117.6 ± 212.7

Methode	P2 (50 nm)	LCST [°C]	$\Delta S_{23^\circ\text{C}}$ [J/molK]	ΔS_{lc} [J/molK]	$\Delta S_{33^\circ\text{C}}$ [J/molK]
II Glättung	(A→B)	32.4	494.4 ± 57.1	4091.1 ± 20.5	7361.7 ± 148.7
	(B→A)	32.1	571.8 ± 76.6	4378.2 ± 35.6	12471 ± 1256
III Datenfit	(A→B)	32.4	512.3 ± 53.0	4160.4 ± 20.9	7208.0 ± 92.8
	(B→A)	32.1	512.0 ± 56.3	4411.3 ± 17.6	10205 ± 655

Methode	P2 (50 nm)	LCST [°C]	$C_{p,23^\circ\text{C}}$ [J/molK]	$C_{p,lc}$ [J/molK]	$C_{p,33^\circ\text{C}}$ [J/molK]
II Glättung	(A→B)	32.4	522.0 ± 58.4	3790.7 ± 34.2	7549.9 ± 148.4
	(B→A)	32.1	598.9 ± 77.7	4377.6 ± 51.3	11447 ± 1255
III Datenfit	(A→B)	32.4	538.8 ± 46.7	4159.6 ± 31.5	7196.3 ± 81.0
	(B→A)	32.1	539.0 ± 42.0	4409.5 ± 58.7	10183 ± 672

Zuerst werden Hin- und Rücklauf gemeinsam betrachtet. Der Vergleich zwischen den thermodynamischen Größen zeigt, dass ΔH , ΔS und C_p grundsätzlich einen gleichen Kurvenverlauf aufweisen, die absoluten Werte sich jedoch unterscheiden. Aus der Fehlerbetrachtung geht hervor, dass alle Größen mit einem Fehler von maximal 15 % angegeben werden können.

Über einen weiten Bereich von 20–28 °C weisen ΔH , ΔS und C_p konstante Werte auf, welche direkt aus der Funktion $\ln(K(T))$ resultieren. Diese fällt hier als nahezu linear als Funktion der Temperatur ab, sodass die Ableitung, aus welcher ΔH , ΔS und C_p bestimmt werden, konstant sein muss. Der Verlauf von $\ln(K(T))$ resultiert direkt aus den Quellgradkurven $S(T)$. Bereits in Kapitel 4.1.1.1 konnte anhand erster Quellgradkurven beobachtet werden, dass in diesem Bereich von 20–28 °C ein marginaler Schaltprozess von $S = 1$ auf

etwa $S = 0.95$ auftritt. In einer aktuellen Arbeit wird dieser Effekt bereits für PNIPAAm-Hydrogele diskutiert [230]. Es wird vermutet, dass es sich hier um einen Umordnungsprozess der Polymerketten handelt, der durch das Ausbilden erster Amid-Amid-Wasserstoffbrückenbindungen induziert wird. Dieser Prozess erfolgt jedoch ohne eine dissoziative Freisetzung von Wassermolekülen, sodass die mit diesem Prozess verknüpften thermodynamischen Größen klein sind und der Quellgrad sich nur marginal ändert.

Je mehr sich die Temperatur der LCST annähert, desto steiler nehmen ΔH , ΔS und C_p zu. Das Maximum liegt mit 33.2°C etwa ein Grad oberhalb der bestimmten LCST. Die kooperative, gleichzeitige Abspaltung und Freisetzung der Wassermoleküle ist somit durch große Änderungen der thermodynamischen Parameter verknüpft. Die Ergebnisse zur Wärmekapazität können mit wärmekalorimetrischen Untersuchungen aus der Literatur verglichen werden. Der Kurvenverlauf stimmt qualitativ mit Messungen, die an Hydrogelen und Einzelketten durchgeführt werden [231-234], überein. Im Detail ist es jedoch schwierig, die Ergebnisse zu vergleichen, weil Wärmekapazitäten oftmals pro Mol Polymer angegeben werden. Das Molekulargewicht des in [231] verwendeten PNIPAAm-Systems ist beispielsweise mehr als das Fünffache größer als jenes der hier untersuchten Probe P2.

Im Folgenden werden nun Hinlauf ($A \rightarrow B$) und Rücklauf ($B \rightarrow A$) diskutiert. In der Darstellung in Abbildung 4.9 zeigt sich auch für ΔH , ΔS und C_p , dass die Werte im Rücklauf aufgrund der bereits diskutierten Hysterese während des Quellvorgangs zu kleineren Temperaturen verschoben sind. In einer alternativen Darstellung werden die thermodynamischen Größen für ($A \rightarrow B$) und ($B \rightarrow A$) auf die jeweilige LCST skaliert. Die auf die LCST skalierte Temperatur T^* wird mit Gleichung (4.11) bestimmt:

$$T^* = T - T_{lc} \quad (4.11)$$

Grundsätzlich kann die Temperatur auf mehrere Arten skaliert werden, beispielsweise auch durch die Bildung des Verhältnisses von T/T_{lc} . Qualitativ ändert sich der Kurvenverlauf dadurch nicht. Der Vorteil bei der Skalierung durch Gleichung (4.11) liegt darin, dass im Diagramm die Temperaturverschiebung direkt in $^\circ\text{C}$ abgelesen werden kann.

In Abbildung 4.10 sind die skalierten Größen am Beispiel der Änderung der Schaltenthalpie ΔH und Schaltentropie ΔS exemplarisch für die Methoden II und III gezeigt. Hier zeigt sich, dass die Datensätze für Hin- und Rücklauf in guter Näherung zur Deckung gebracht werden können. Auch Hin- und Rücklauf für ΔG und C_p lassen sich analog so übereinander legen.

Der Vergleich der thermodynamischen Parameter im Detail anhand von Tabelle 4.2 zeigt jedoch, dass an der LCST die Werte für das Quellen ($B \rightarrow A$) etwa 5 % größer sind als für das Kollabieren ($A \rightarrow B$). Insgesamt spricht dies dafür, dass die Ursache der Hysterese auf einem kleinen Effekt der Polymerbürste beruht.

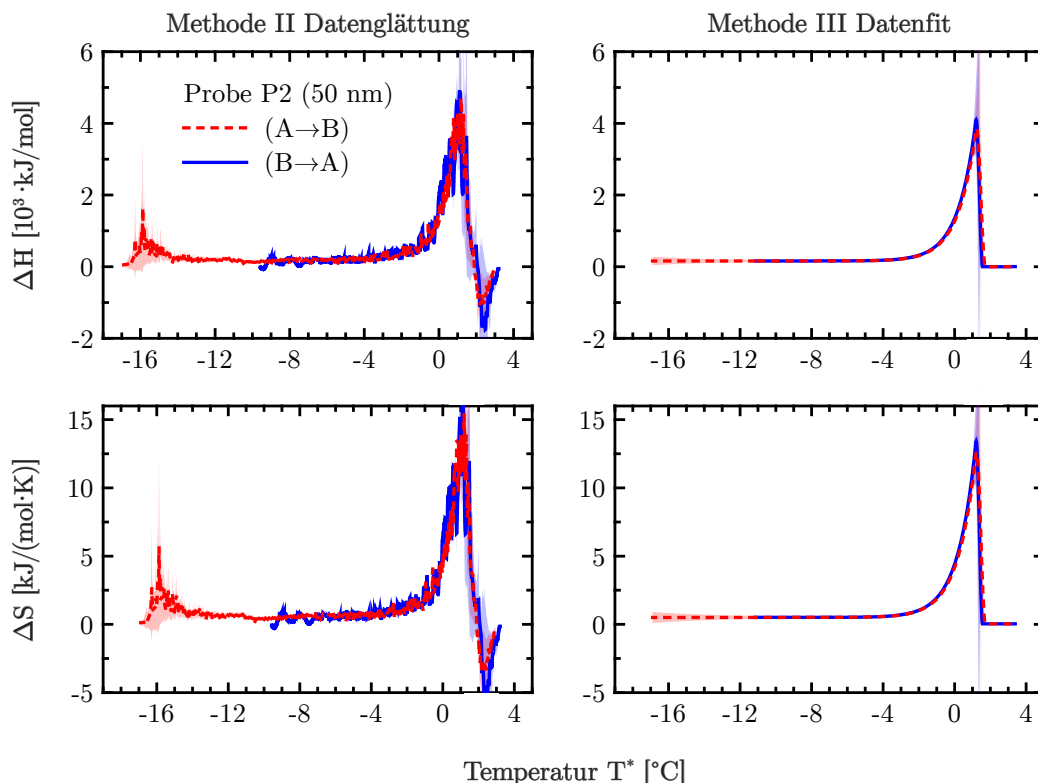


Abbildung 4.10: Änderung der Schaltenthalpie ΔH und Schaltentropie ΔS für den Phasenübergang von PNIPAAm in Wasser für die Probe P2 (50 nm). Gezeigt sind der Hinlauf (gestrichelt rot) und Rücklauf (blau) als Funktion der skalierten Temperatur T^* .

Zusammenfassend können aus dem temperaturabhängigen Quellverhalten der thermoresponsiven Polymerbürste mit dem thermodynamischen Modell alle wichtigen Größen des Schaltprozesses erfasst werden. Der Vergleich zwischen den unterschiedlichen Auswertungsmethoden zeigt, dass im betrachteten Temperaturbereich von Raumtemperatur (23 °C) bis etwa 33 °C mit dem Datenfit (Methode III) und der Datenglättung (Methode II) qualitativ das gleiche Ergebnis erhalten wird. Durch die Fehlerbetrachtung der experimentellen Messgrößen Temperatur und Kameraergrauwert ergibt sich für ΔG ein maximaler Fehler von 5 % und für den Fehler von ΔH , ΔS und C_p ein Maximalwert von etwa 15 %.

In allen folgenden Kapiteln werden thermodynamische Experimente mit der Methode III, also mit dem Datenfit ausgewertet. Der Vorteil des Datenfits gegenüber der Methode Datenglättung liegt darin, dass dieser direkt auf die Rohdaten ohne Zwischenschritte angewendet werden kann und als idealisierte Darstellung den wesentlichen Trend der Kurve darstellt.

4.1.2. Lokales Schaltverhalten

Im vorherigen Kapitel wurden die LCST sowie wichtige thermodynamische Größen von dünnen PNIPAAm-Bürsten in Wasser bestimmt, indem die gesamte PNIPAAm-Schicht durch Erhöhung der Wassertemperatur geschaltet wird. Im Folgenden wird der Schaltprozess unter Verwendung der Lasermanipulationsmethode lokal demonstriert und das lokale stationäre Temperaturprofil an der Oberfläche bestimmt.

4.1.2.1. Demonstration des Schaltverhaltens

In Abbildung 4.11 ist eine typische lichtmikroskopische Aufnahme der manipulierten Schicht am Beispiel der Probe P3 in verschiedenen Darstellungen gezeigt. Die Rückseite der Substratoberfläche wird mit cw-Laserlicht photothermisch mit einer Laserleistung von 6.5 mW erwärmt.

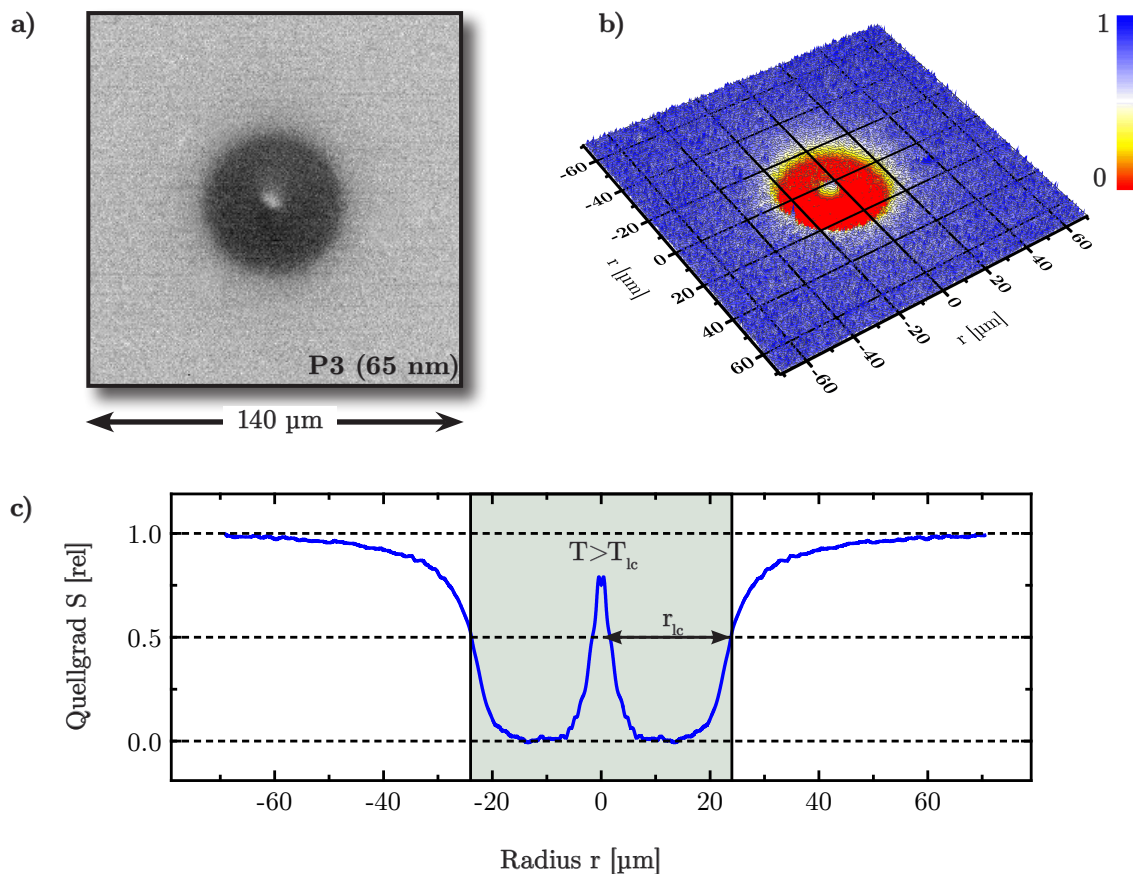


Abbildung 4.11: Demonstration des lokalen Schaltverhaltens an der Probe P3 (65 nm). a) Hintergrundkorrigierte lichtmikroskopische Aufnahme. b) Dreidimensionale Darstellung in Falschfarben. c) Radial gemittelt Linienprofil mit grün markiertem Bereich, in welchem die LCST von PNIPAAm überschritten ist. Pfeil: Markierung der radialen Breite r_{lc} der Struktur auf halber Höhe bei $S = 0.5$.

Die beobachtete Struktur kann grundsätzlich in drei Bereiche unterteilt werden. Der Außenbereich (hellgrau in a), blau in b)) bleibt während der photothermischen Lasermanipulation unverändert. Dies ist der Bereich, in welchem die Oberflächentemperatur unterhalb der LCST des Polymers liegt. In hinreichend weitem Abstand r beträgt die Temperatur Raumtemperatur, sodass für den Quellgrad S der Bürste $S = 1$ gilt.

Die Schaltstruktur zeigt sich als eine kreisförmige dunkle Verfärbung. Das Verhältnis der Signal-Untergrund-Differenz zum Rauschen des Untergrunds beträgt 8:1. Durch die radiale Mittelung des Bildes zur Erstellung des Linienprofils in c) wird das Signal-Rausch-Verhältnis auf bis zu 50:1 angehoben. Das Profil zeigt, dass es sich bei der dunklen Verfärbung um ein Plateau handelt. Im Plateaubereich ist die LCST des Polymers überschritten, sodass die PNIPAAm-Bürste hier vollständig kollabiert ist. Der Quellgrad beträgt hier $S = 0$. Im Zentrum der Struktur wird bei der Lasermanipulation in allen Experimenten ein heller weißer Spot mit einem Durchmesser von ca. $5\text{ }\mu\text{m}$ beobachtet. Ausgeschlossen ist, dass es sich um den Laserspot handelt. Das Substrat ist optisch dicht (siehe Kapitel 2.4.3). Zudem wird dieser Spot auch beobachtet, wenn zusätzlich der Kerbfilter eingesetzt und die Belichtungszeit sehr kurz eingestellt wird. Die Vermutung liegt nahe, dass diese signifikante Änderung der Reflektivität durch das lokale Verdampfen von Wasser im Zentrum auftritt. Die Kalibrierung der Temperaturprofile in Kapitel 4.1.2.3 zeigt, dass im Zentrum, durch die fokussierte Bestrahlung mit Laserlicht, Temperaturen oberhalb von $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ entstehen. Für die Auswertung der Schaltkinetik erfolgt daher die Auswertung dieser Strukturen ab einem Radius von $6\text{ }\mu\text{m}$, d. h. am Anfang des inneren Plateaubereichs.

Anhand des radial gemittelten Linienprofils in c) kann festgestellt werden, dass die Schaltstruktur einen scharfen Randbereich aufweist. Dies ist der Bereich, in welchem die LCST an der Oberfläche gerade überschritten wird. Der Quellgrad der Bürste liegt hier im Bereich $0 < S < 1$. Der Radius der Struktur r_{lc} wird auf halber Höhe definiert. Diesem wird die LCST zugeordnet, die aus den Quellgradkurven der stationären Heiz- und Kühl-experiment bestimmt wird. Die konzentrische Geometrie der Schaltstruktur ergibt sich aus dem Strahlprofil des Lasers. Da ein gaußförmiges Strahlprofil verwendet wird (siehe Kapitel 3.4.4.1), ergibt sich ein radialsymmetrisches Temperaturprofil an der Oberfläche und somit eine Schaltstruktur mit dieser Geometrie.

Unter Verwendung von Masken besteht die Möglichkeit die Geometrie des Laserstrahls optisch zu verändern. Dazu wird eine Maske mit einem Muster in den expandierten Strahlengang zwischen dem Strahlaustritt am Mikroskopfuß und der Eintrittsöffnung des fokussierenden Objektivs eingesetzt. Das Muster besteht aus lichtdurchlässigen und lichtundurchlässigen Bereichen und wird auf die Unterseite des Substrats projiziert, indem das Substrat bewusst aus dem Fokuspunkt herausgefahren wird. Somit wird das Muster in einem angemessenen Maßstab unter Erhalt der Strukturdetails verkleinert im Mikrometerbereich abgebildet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.12 exemplarisch für zwei Masken gezeigt.

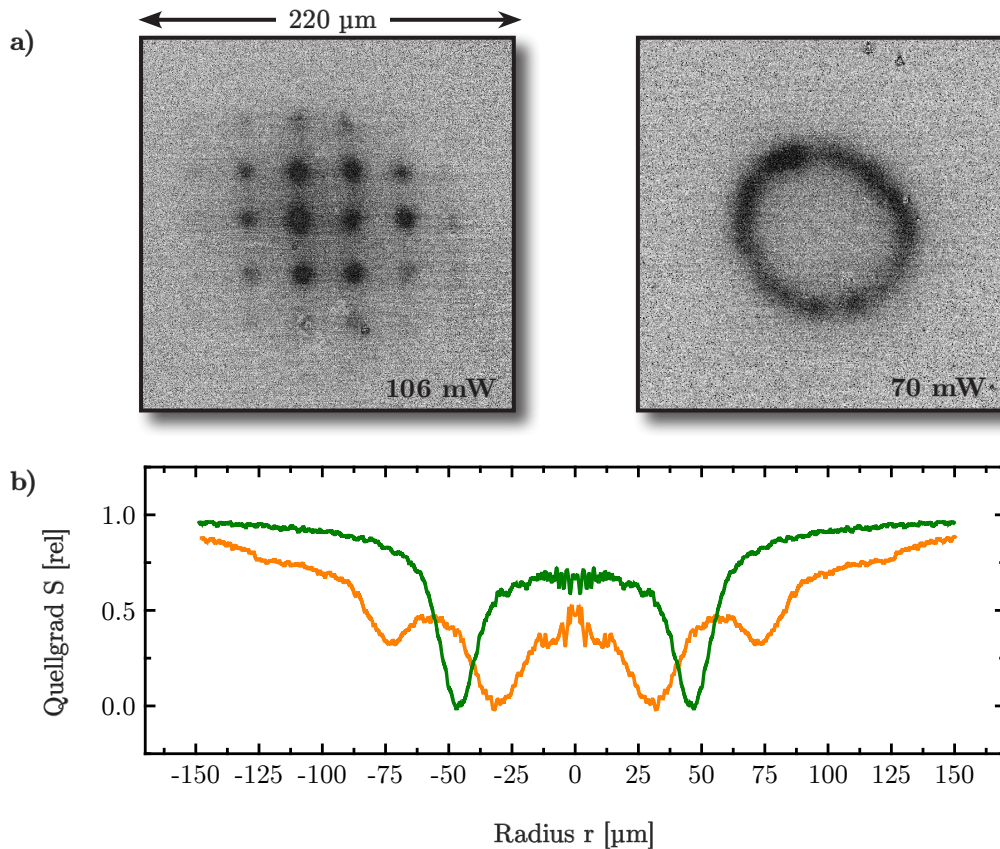


Abbildung 4.12: Alternative Schaltstrukturen unter Verwendung von Masken. Das Muster der Maske wird auf die Substratrückseite projiziert. a) Punktearray- und Kreisringmaske. b) Radial gemittelte Linienprofile für die Schaltstrukturen des Punktearrays (orange) und des Kreisrings (grün).

In a) wird unter Verwendung einer Gittermaske ein Array aus Punkten gleichzeitig geschaltet. Die Punkte im Zentrum sind dabei breiter und intensiver im Vergleich zu den äußeren Punkten. Dies ist darauf zurückzuführen, dass zur Projektion des Musters das aufgeweitete gaußförmige Strahlprofil verwendet wird und somit die Intensität im Zentrum größer ist als im Außenbereich. In b) wird gezeigt, dass auch Schaltstrukturen mit einer Kreisringgeometrie verwendet werden können. Anhand der Linienprofile in c) ist zu erkennen, dass sich der Quellgrad zwischen den geschalteten Bereichen wieder auf $S = 1$ annähert. In beiden Fällen ergeben sich Temperaturprofile an der Oberfläche, in welchen die LCST an unterschiedlichen Positionen überschritten wird. In den Bereichen dazwischen fällt die Oberflächentemperatur aufgrund des lokal eingeschränkten Wärmetransports nicht auf Raumtemperatur ab.

Die Ergebnisse zeigen, dass die PNIPAAm-Polymerbürste lokal mit einem Laser geschaltet werden kann. Für die weitere Auswertung und Diskussion der Thermodynamik und Kinetik erfolgt in dieser Arbeit nur die Manipulation in Form von geschlossenen kreisförmigen Schaltstrukturen ohne Verwendung von Masken.

4.1.2.2. Abhängigkeit von der Laserleistung

Es werden die Schaltstrukturen für die drei Proben P1, P2 und P3 als Funktion der Laserleistung untersucht. In Abbildung 4.13 ist die Abhängigkeit der Laserleistung zunächst am Beispiel der Probe P3 gezeigt. In a) sind hierzu ausgewählte lichtmikroskopische Aufnahmen gezeigt und in b) sind die radial gemittelten Linienprofile für alle verwendeten Laserleistungen dargestellt.

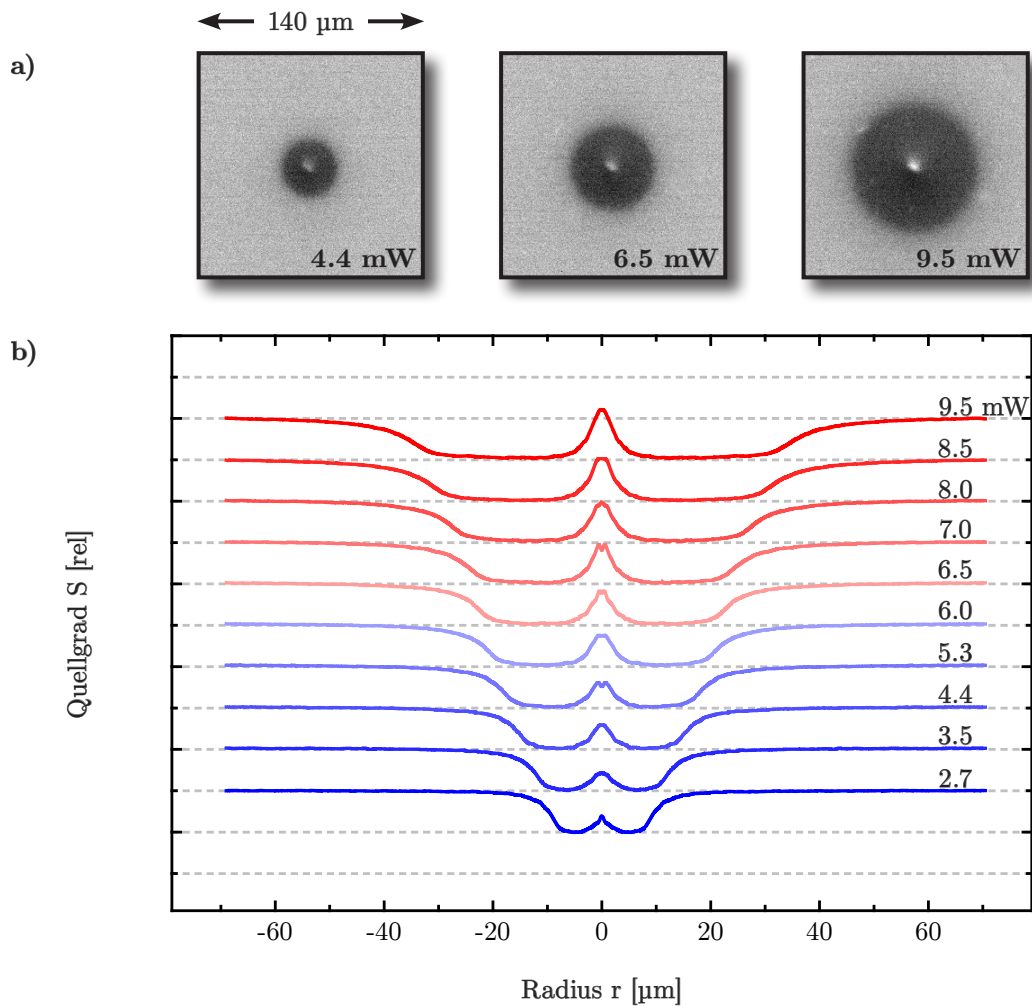


Abbildung 4.13: Abhängigkeit der Schaltstruktur als Funktion verschiedener Laserleistungen für die Probe P3 (65 nm). a) Hintergrundkorrigierte lichtmikroskopische Aufnahmen. b) Radial gemittelte Linienprofile für alle verwendeten Laserleistungen jeweils um einen konstanten Wert von $1S$ versetzt (Abstand zweier grauer gestrichelter Hilfslinien).

Mit zunehmender Laserleistung nimmt der Radius der Schaltstruktur r_{lc} zu. Die Intensität bereits geschalteter Bereiche ändert sich dabei nicht, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die Bürste im Plateaubereich tatsächlich vollständig kollabiert ist. In Abbil-

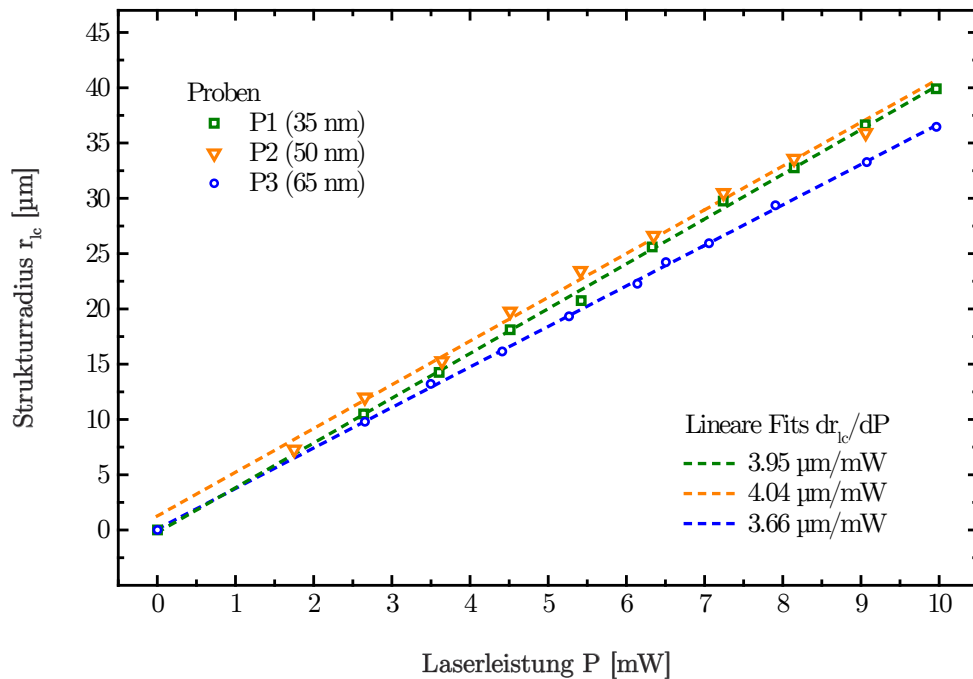


Abbildung 4.14: Strukturradius r_{ic} als Funktion der verwendeten Laserleistung für die Proben P1 (grüne Quadrate), P2 (orangefarbene Dreiecke) und P3 (blaue Kreise). Gestrichelte Linien: Linearer Fit der Daten.

dung 4.14 ist der bestimmte Radius r_{ic} als Funktion der Laserleistung für die drei Proben P1, P2 und P3 aufgetragen. Es zeigt sich, dass über den gesamten Leistungsbereich von 2.5–10 mW eine lineare Abhängigkeit zwischen diesen beiden Parametern für alle drei Proben vorliegt. Die Daten werden mittels linearer Regression angefitet. Alle drei Proben weisen eine mittlere Steigung von $3.88 \pm 0.19 \mu\text{m}/\text{mW}$ auf. Die gute Übereinstimmung der einzelnen Steigungen zeigt, dass Proben in diesem Schichtdickenbereich gut miteinander vergleichbar sind.

Wie bereits erläutert, entspricht der Radius r_{ic} dem Punkt auf dem dazugehörigen stationären Temperaturprofil, an welchem die LCST des Polymers gerade überschritten wird. Die Position auf dem Temperaturprofil skaliert linear mit der eingestrahelten Laserleistung. Diese lineare Abhängigkeit des Strukturradius r_{ic} als Funktion der Laserleistung P kann mit der analytischen Lösung der allgemeinen Wärmeleitungsgleichung für die Oberflächenabsorption (Gleichung (2.37)) beschrieben werden. Dies wird in Anhang 6.4.2 exemplarisch anhand verschiedener Rechnungen überprüft. Die Beobachtungen sprechen somit dafür, dass die Lösung der allgemeinen Wärmeleitungsgleichung als Modell zur Beschreibung der stationären Temperaturprofile an der Oberfläche verwendet werden kann.

4.1.2.3. Temperaturprofile bei Raumtemperatur

Im vorherigen Kapitel konnte gezeigt werden, dass der Radius einer manipulierten Struktur r_{lc} eine lineare Funktion der Laserleistung $P(r_{lc})$ ist. Für jeden Radius r_{lc} ist die Temperatur an der Oberfläche auf Basis der Quellgradkurven aus den stationären Heiz- und Kühlexperimenten bekannt. Das Temperaturprofil auf der Probe kann somit als Funktion der Laserleistung berechnet werden, indem an jedem Radius r_{lc} die Temperatur der LCST mit dem jeweiligen Leistungsverhältnis extrapoliert wird:

$$T(r) = (T_{lc} - T_0) \frac{P(r_{lc})}{P(r)} + T_0 \quad (4.12)$$

Die Auswertung der Temperaturprofile erfolgt für die Probe P3 mit einer Schichtdicke von 65 nm, da für diese r_{lc} als Funktion der Laserleistung P besonders gut bestimmt werden konnte und diese Probe hauptsächlich für die Untersuchung der Schaltkinetik verwendet wird. In Abbildung 4.15 sind die auf Basis von Gleichung (4.12) skalierten Temperaturdatenpunkte (offene Kreise) als Funktion ausgewählter Laserleistungen gezeigt. Die Datensätze werden mit der Lösung der allgemeinen Wärmeleitungsgleichung (siehe Gleichung (2.37)) angefitet. Die Fitparameter dieses Modells sind zum einen der

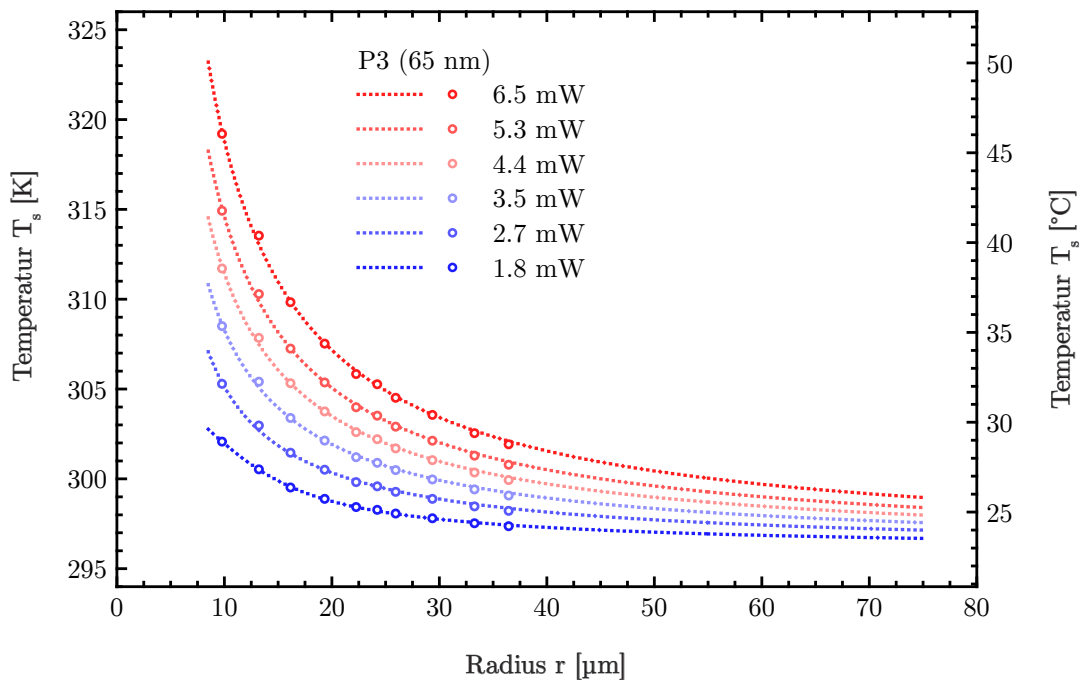


Abbildung 4.15: Experimentelle Temperaturdaten (offene Kreise) für verschiedene Laserleistungen bestimmt anhand von Probe P3 (65 nm), berechnet mit Gleichung 4.12. Gepunktete Linien: Fit der Daten mit Gleichung (2.37). Die Fitparameter sind in Tabelle 4.3a) zusammengefasst.

maximale Temperaturanstieg im Zentrum ΔT_{Max} sowie der minimale Spotradius ω_{Min} . Die Badtemperatur T_0 wird bei diesem Fit auf 296 K, respektive Raumtemperatur festgesetzt. Die Fitparameter sind in Tabelle 4.3a) aufgelistet und werden am Ende dieses Kapitels diskutiert. Zunächst wird auch noch die Kalibrierung der Temperaturprofile auf dem Trägersubstrat unter Verwendung der Schmelzpunktstandards (siehe Kapitel 3.5.2.2) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.16 gezeigt.

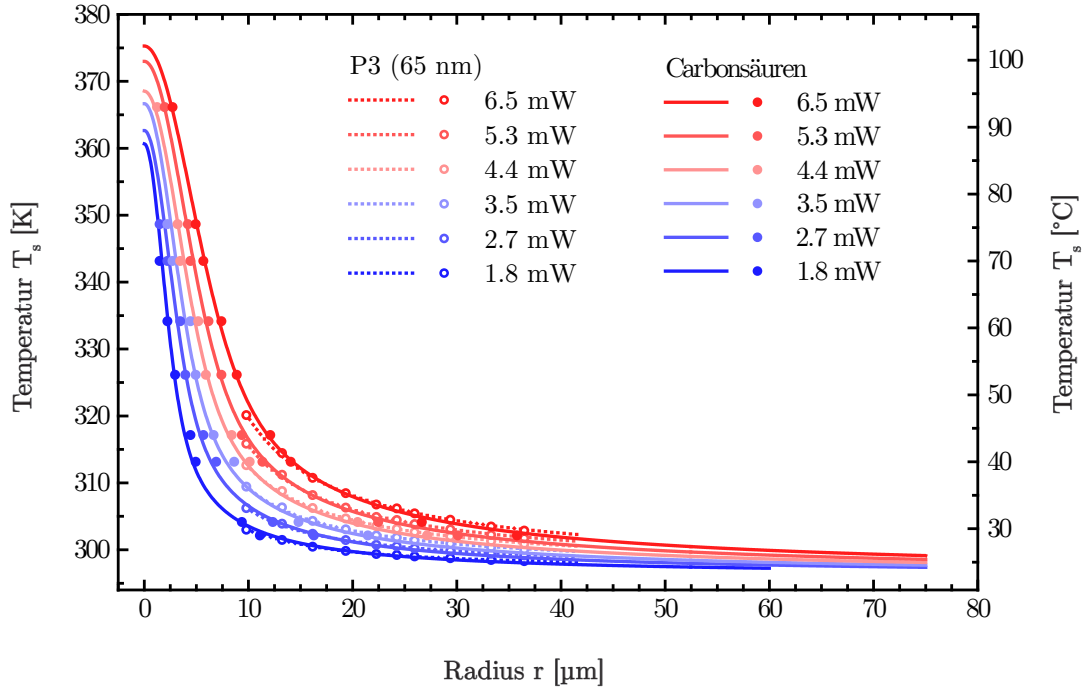


Abbildung 4.16: Experimentelle Temperaturdaten für verschiedene Laserleistungen, bestimmt anhand des lokalen Anschmelzens von Carbonsäuren auf einem Trägersubstrat (geschlossene Kreise). Durchgezogene Linien: Fit der Daten mit Gleichung (2.37). Die Fitparameter sind in Tabelle 4.3b) zusammengefasst. Zum Vergleich sind dem Diagramm die Datensätze aus Abbildung 4.15 (offene Kreise und gepunktete Linien) unterlegt.

Jede der verwendeten Carbonsäuren liefert im Diagramm für die verschiedenen Laserleistungen einen radialen Abstand r für eine bestimmte Temperatur (geschlossene Kreise). Auch diese Datensätze werden mit der Lösung der allgemeinen Wärmeleitungsgleichung, Gleichung (2.37), angefitet und die Fitparameter in Tabelle 4.3b) zusammengefasst. Zum Vergleich werden die Temperaturprofile aus Abbildung 4.15 gezeigt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Kurvenverläufe der Temperaturprofile aus beiden Methoden im jeweiligen Temperaturbereich gut übereinstimmen.

Der Vorteil der Temperaturprofilbestimmung durch eine PNIPAAm-Probe selbst besteht darin, dass das Temperaturprofil direkt für das zu untersuchende System bei identischen experimentellen Bedingungen bestimmt wird. Der Nachteil ist, dass im Fall der Kalibrie-

Tabelle 4.3: Fitparameter der Temperaturprofile für verschiedene Laserleistungen. a) Für die Profile aus Abbildung 4.15 der Probe P3 (65 nm). b) Für die Profile aus Abbildung 4.16, die mittels Carbonsäuren bestimmt werden.

Leistung P [mW]	1.8	2.7	3.5	4.4	5.3	6.5
a) Probe P3						
ΔT_{Max} [K]	10.0	35.3	53.8	73.9	95.3	126.0
ω_{Min} [μm]	12.9	6.1	5.5	5.0	4.7	4.4
b) Carbonsäuren						
ΔT_{Max} [K]	64.6	66.6	70.7	72.5	76.9	79.2
ω_{Min} [μm]	2.8	3.8	4.5	5.5	6.2	7.4

lung mit PNIPAAm, die stationären Temperaturprofile nur für einen kleinen Temperaturbereich von etwa 23–45 °C bzw. für Radien ab ca. 7–8 μm bestimmt werden können. Das Problem ist, dass innere Bereiche des Temperaturprofils aufgrund der schwierigen Auswertbarkeit der Schaltstrukturen im Zentrum mit dieser Methode experimentell nicht erfasst werden können. Das führt dazu, dass auch die jeweiligen Fitparameter für ΔT_{Max} keine adäquate Beschreibung für den Temperaturanstieg im Zentrum darstellen, da hier die Datenpunkte fehlen, um den Fit im Zentrum anzupassen.

Eine hinreichende Bestimmung der Temperaturen im Zentrum bietet hingegen die Methode mit den Carbonsäuren. Mit hochschmelzenden Derivaten, wie beispielsweise der Arachinsäure mit einem Schmelzpunkt von 70 °C, kann der Bereich im Zentrum des Temperaturprofils experimentell erfasst werden. Mit diesen Datenpunkten wird der Fit im Zentrum gut angepasst, sodass ΔT_{Max} in guter Näherung den tatsächlichen Temperaturanstieg im Zentrum beschreibt.

Die Untersuchung der Schaltkinetik an dünnen PNIPAAm-Proben erfolgt hauptsächlich an der Probe P3. Daher werden hierfür die mit der Probe P3 bestimmten Temperaturprofile verwendet. Die Kalibrierung der Temperaturprofile mittels Carbonsäuren wird dann eingesetzt, wenn die Schaltkinetik für sehr kleine Strukturen bzw. nahe am Strukturzentrum ausgewertet werden muss, wie beim Schalten von PDMAEMA-Bürsten.

Das verwendete Modell aus Kapitel 2.4.2 dient hier in erster Linie als ein einfaches mathematisches Fitmodell, mit dem die Datenpunkte in guter Näherung angepasst werden können. Insbesondere der Fitparameter ω_{Min} , welcher im Modell der analytischen Lösung der Wärmeleitungsgleichung (Gleichung (2.37)) dem minimalen Spotradius des Laserstrahls entspricht, stimmt nicht mit dem experimentell bestimmten Spotradius des Laserstrahls von 1.45 μm (siehe Kapitel 3.4.4.1) überein.

4.1.2.4. Temperaturprofile bei höheren Wassertemperaturen

Die bisherigen Schaltexperimente wurden für verschiedene Laserleistungen bei Raumtemperatur durchgeführt. Im Folgenden werden die Ergebnisse vorgestellt, bei denen die Badtemperatur T_0 in der Probenzelle sukzessive erhöht wird. In Abbildung 4.17 sind die Ergebnisse gezeigt, bei der eine Position der Oberfläche permanent mit einer Laserleistung von 3.5 mW geschaltet wird, währenddessen die Temperatur des Wassers in der Probenzelle auf etwa 35 °C erwärmt und wieder abgekühlt wird.

Im ersten Bild aus Abbildung 4.17a) ist zunächst die konzentrische Schaltstruktur bei Raumtemperatur gezeigt, die erzeugt wird, wenn die Substratrückseite photothermisch mit dem fokussierten Laserstrahl erwärmt wird. Wird die Badtemperatur angehoben, nimmt die laterale Größe der Schaltstruktur zu. Gleichzeitig wird diese zunehmend diffuser, sodass es schwieriger wird, einen definierten Strukturradius r_{lc} zu bestimmen. Die radial gemittelten Linienprofile in b) zeigen, dass der Durchmesser der Struktur mit steigender Badtemperatur zunimmt. Bei einer Temperatur von 31 °C hat die Größe der Struktur bereits um den Faktor 5 im Vergleich zur Struktur bei 23 °C zugenommen. Bei einer Badtemperatur von 35 °C ist schließlich die gesamte Oberfläche kollabiert. In diesem Fall ist die Schaltstruktur nicht mehr von der Umgebung abzugrenzen. Aufgrund des bereits diskutierten Peaks im Zentrum der Schaltstruktur ist jedoch erkennbar, dass die Oberfläche auch mit dem fokussierten Licht des Lasers photothermisch erwärmt wird.

Die Beobachtungen decken sich mit den Erwartungen des verwendeten Wärmemodells. Die Gesamttemperatur $T_s(r)$ auf der Oberfläche setzt sich additiv aus der ortsunabhängigen Umgebungstemperatur T_0 , also der Wasserbadtemperatur und dem radialen Temperaturanstieg $\Delta T_s(r)$ zusammen (siehe Gleichung (2.39)). Ein Anheben von T_0 führt somit zu einer Verbreiterung und zu einem Abflachen des stationären Temperaturprofils. Somit wandert der Radius, an dem die LCST erreicht wird, nach außen und die resultierende Struktur wird breiter. Aufgrund des flacheren Temperaturgradienten im Bereich der LCST folgt ein diffuser bzw. Phasenübergang, da sich die Temperatur auf größeren Bereichen kaum ändert.

Zusätzlich ist in Abbildung 4.17 in der jeweils zweiten Reihe der Rücklauf gezeigt, in welchem die PNIPAAm-Bürste vom kollabierten Zustand zurück in den gequollenen Zustand übergeht. Während bei 27 °C und 23 °C vergleichbare Schaltstrukturen wie beim Aufheizen vorliegen, unterscheidet sich die Schaltstruktur bei 31 °C im Hinlauf deutlich vom Rücklauf. Diese ist im Rücklauf breiter und diffuser. Dieser Effekt tritt aufgrund der bereits diskutierten Hysterese von PNIPAAm auf. Im Rücklauf ist die LCST etwas kleiner als im Hinlauf. Bei gleicher Temperatur innerhalb der Hysterese wäre zu erwarten, dass die Schaltstruktur breiter sein müsste.

Mit diesem experimentellen Ansatz besteht die Möglichkeit die Temperaturprofile analog zum vorherigen Kapitel auch bei höheren Temperaturen des Wassers zu ermitteln. Hierzu wird bei verschiedenen Badtemperaturen jeweils eine Leistungsreihe aufgenommen und

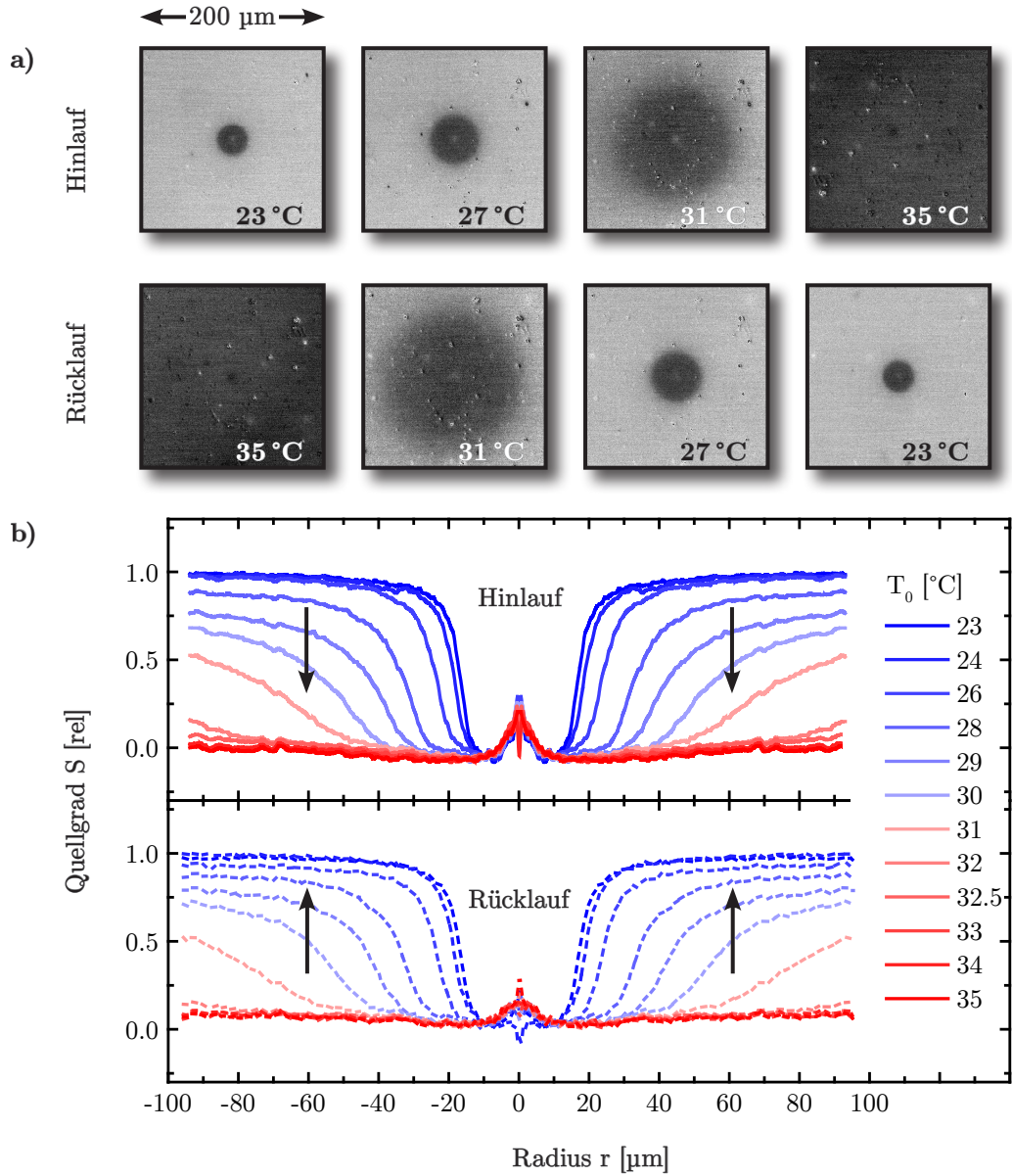


Abbildung 4.17: Erhöhung und Absenkung der Badtemperatur des Wassers im Bereich von 23–35 °C, während der Manipulation der PNIPAAm-Bürste P3 (65 nm) mit $P = 3$ mW. a) Hintergrundkorrigierte lichtmikroskopische Aufnahmen. b) Radial gemittelte Linienprofile. Durchgezogene Linien: Hinlauf A→B. Gestrichelte Linien: Rücklauf B→A.

analog der Strukturradius, an dem die LCST erreicht ist, r_{lc} gegen die Laserleistung P aufgetragen. Diese Auswertung erfolgt jedoch nur bis zu einer Badtemperatur von 29 °C. Bei Badtemperaturen in der Nähe der LCST werden die Temperaturprofile so breit, dass der Strukturradius r_{lc} nicht mehr quantitativ ausgewertet werden kann.

In Abbildung 4.18 ist die entsprechende Auftragung für vier verschiedene Badtemperaturen im Bereich von 23–29 °C gezeigt. Die Datensätze werden jeweils mit einer linearen

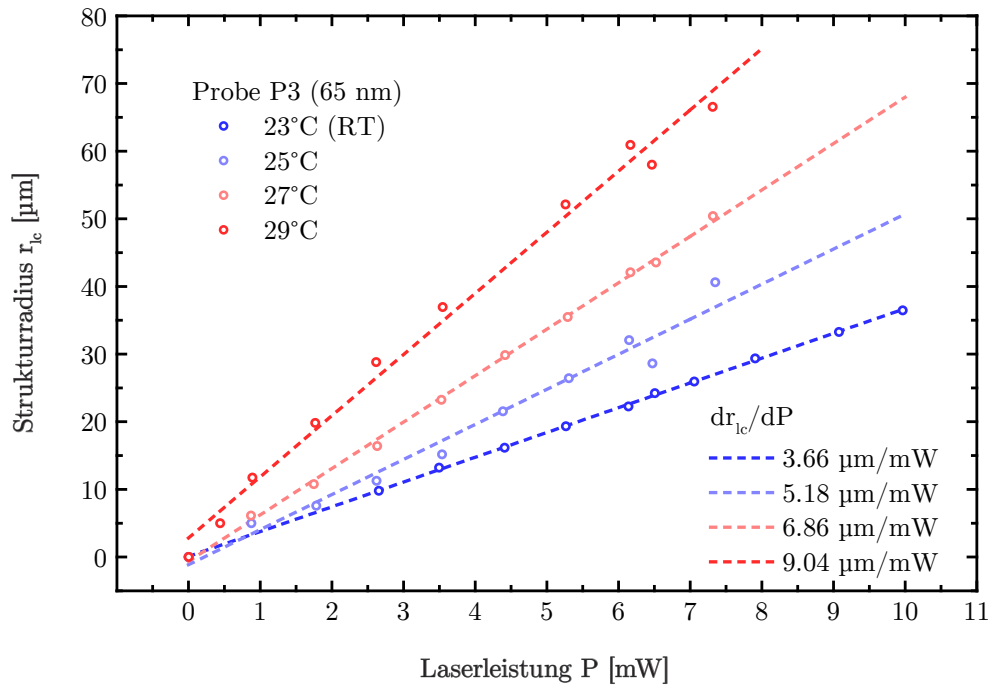


Abbildung 4.18: Abhängigkeit des Strukturradius r_{ic} als Funktion der verwendeten Laserleistung für verschiedene Badtemperaturen T_0 von 23–29°C. Verwendet wird die Probe P3 (65 nm). Gestrichelte Linien: Linearer Fit der Daten.

Funktion angefitet. Für die untersuchten Badtemperaturen 23, 25, 27 und 29°C skaliert der Strukturradius r_{ic} linear mit der verwendeten Laserleistung, sodass eine Rekonstruktion des Temperaturprofils an der Oberfläche für diese Temperaturen möglich ist. In Abbildung 4.19 sind zusätzlich auch die Steigungen der Fits als Funktion der jeweiligen Badtemperatur T_0 aufgetragen. Die Datenpunkte können in guter Näherung durch eine lineare Fitfunktion angepasst werden.

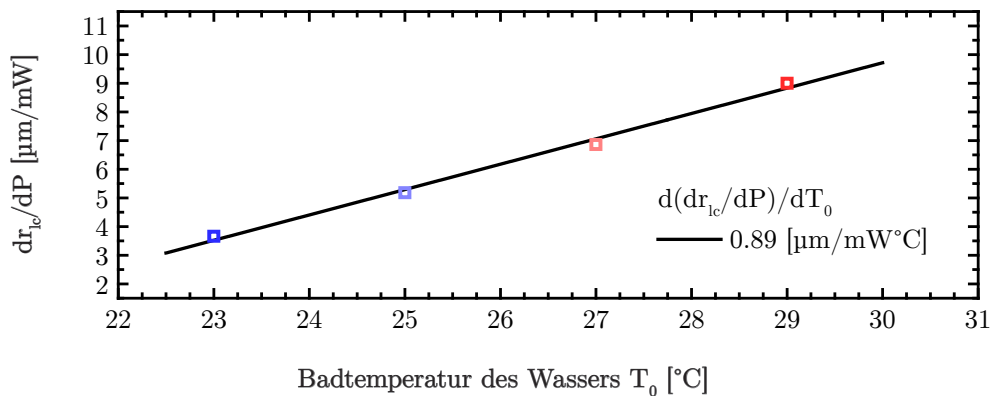


Abbildung 4.19: Auftragung der Steigungen dr_{ic}/dP (Quadrate) der linearen Fits aus Abbildung 4.18 gegen die jeweilige Badtemperatur des Wassers T_0 . Schwarze Linie: Linearer Fit der Daten.

Dieser Fit ermöglicht es, die Steigung dr_{lc}/dP für jede beliebige Badtemperatur im verwendeten Temperaturbereich zu rekonstruieren. Im Folgenden werden jedoch nur die Temperaturprofile bei den experimentell bestimmten Temperaturen berechnet. Die Berechnung der Temperaturen als Funktion des Radius für jede Badtemperatur T_0 erfolgt unter Verwendung von Gleichung (4.12), siehe Kapitel 4.1.2.3. In Abbildung 4.19 sind die Temperaturprofile bei den vier unterschiedlichen Badtemperaturen exemplarisch für zwei verschiedene Laserleistungen gezeigt.

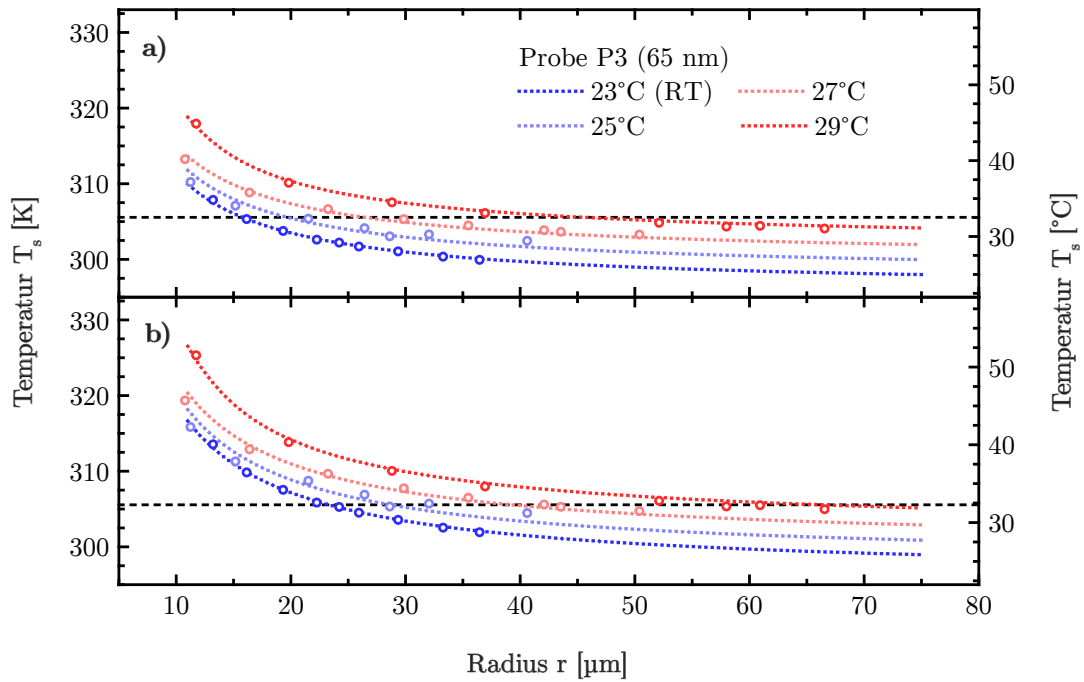


Abbildung 4.20: Kreise: Experimentell bestimmte Temperaturdaten für die vier verschiedenen Badtemperaturen für die Probe P3 (65 nm) bei zwei verschiedenen Laserleistungen. a) $P = 4.4 \text{ mW}$. b) $P = 6.5 \text{ mW}$. Gepunktete Linien: Fit der Daten mit Gleichung (2.37). Schwarze Hilfslinie: Markierung der LCST.

Anhand der Kalibrierung können die bereits beobachteten Effekte bestätigt werden. Mit zunehmender Badtemperatur werden die Temperaturprofile $T_s(r)$ zu höheren Temperaturen und der Radius, an dem die LCST erreicht wird, zu größeren Radien verschoben. Dadurch wird die Schaltstruktur größer.

Die Änderung von $T_s(r)$ für Radien im Bereich der LCST nimmt mit zunehmender Wasserbadtemperatur ab. Dies führt dazu, dass der Phasenübergang über einen breiteren Radienbereich stattfindet. Die Ränder der Schaltstruktur werden somit diffuser dargestellt.

4.2. Kinetik von PNIPAAm in Wasser

In diesem Kapitel werden die ersten experimentellen Ergebnisse zur Messung der Schaltkinetik von PNIPAAm-Bürsten in Wasser gezeigt und mit verschiedenen Methoden ausgewertet. Zunächst erfolgt die Demonstration des zeitlichen Verlaufs des Schaltprozesses von dünnen PNIPAAm-Bürsten für das Kollabieren und das Quellen in Wasser.

Ausgewertet wird hierzu zum einen die Abhängigkeit des Strukturradius r_{lc} als Funktion der Zeit für die drei verwendeten stroboskopischen Schemata (siehe Tabelle 3.5) sowie die Berechnung der Ausbreitungs- und Schrumpfgeschwindigkeiten. Die Ergebnisse werden mit den thermischen Diffusivitäten für Glas und Wasser sowie mit der zeitlichen Entwicklung des instationären Temperaturprofils aus den FEM-Rechnungen verglichen.

Zum anderen werden anhand der erhaltenen Bildserien aus den stroboskopischen Experimenten die temperaturabhängigen effektiven Geschwindigkeitskonstanten für das Kollabieren $k_{\text{Eff}}^{\text{A} \rightarrow \text{B}}(T)$ sowie die effektive Geschwindigkeitskonstante für das Quellen $k_{\text{Eff}}^{\text{B} \rightarrow \text{A}}$ bei Raumtemperatur bestimmt. Die Antwortzeiten des Polymers werden ebenfalls mit der thermischen Diffusion im Substrat und den Ergebnissen der FEM-Rechnungen verglichen. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten für das Quellen $k_{\text{Eff}}^{\text{B} \rightarrow \text{A}}(T)$ von PNIPAAm wird darüber hinaus untersucht, indem die Badtemperatur des Wassers variiert wird.

Abschließend wird in diesem Kapitel ein kinetisches Modell auf Basis des bereits eingeführten thermodynamischen Modells entwickelt. Mit diesem können aus den experimentell bestimmten effektiven Geschwindigkeitskonstanten k_{Eff} für das Quellen und Kollabieren, die Modellgeschwindigkeitskonstanten $k_{\text{M}}^{\text{A} \rightarrow \text{B}}$ und $k_{\text{M}}^{\text{B} \rightarrow \text{A}}$ berechnet werden. Aus der Temperaturabhängigkeit beider Parameter werden die Aktivierungsenergien und Frequenzfaktoren für das Kollabieren und Quellen der PNIPAAm-Bürste bestimmt.

4.2.1. Demonstration des Schalteffekts

In Abbildung 4.21 ist eine Bildserie gezeigt, welche im stroboskopischen Experiment mit dem Schema A (siehe Tabelle 3.5) an der PNIPAAm-Probe P3 (65 nm) aufgenommen wurde. Oben gezeigt sind ausgewählte Aufnahmen der Probenoberfläche während der Laserpuls von 0–20 ms mit einer Auflösung von 0.1 ms stroboskopisch abgetastet wird. Dies ist der Teil, in welchem sich das Kollabieren der Bürste abspielt.

Im unteren Ausschnitt wird der Teil der Bilderserie gezeigt, in welchem der zeitliche Bereich abgerastert wird, bei dem der Laser ausgeschaltet ist. So wird das Quellen der Bürste zeitaufgelöst dargestellt. Die Bildserie zeigt eindrucksvoll, wie die Schaltstrukturen,

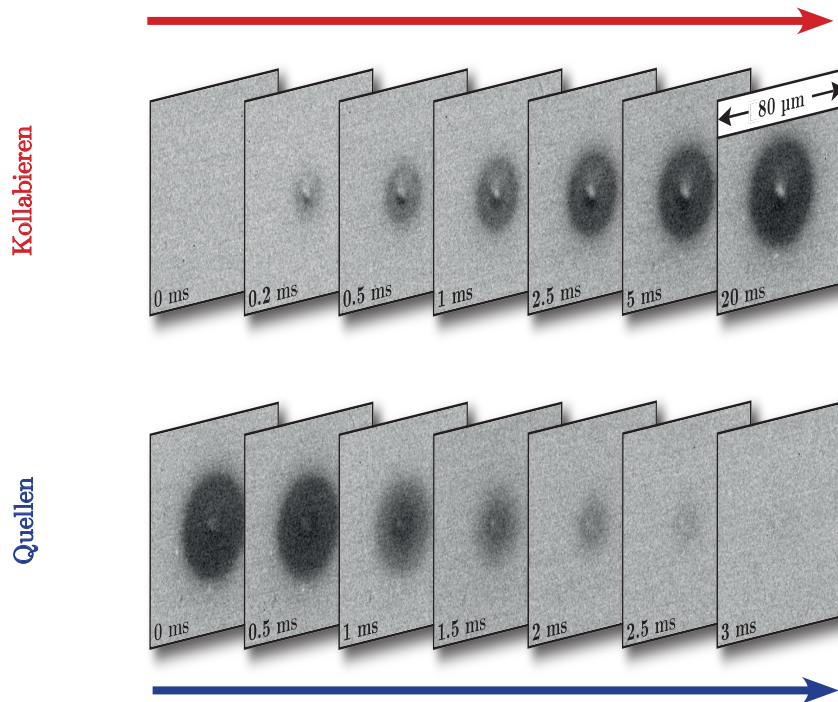


Abbildung 4.21: Lichtmikroskopische Bildserie des zeitaufgelösten Schaltverhaltens der PNIPAAm-Bürste P3 (65 nm) unter Verwendung des stroboskopischen Schemas A (siehe Tabelle 3.5). Oben: Kollabieren der Bürste ($P = 6.5 \text{ mW}$). Unten: Quellen der Bürste. Weitere Bildserien b) und c) folgen in Abbildung 4.33.

die bereits bei den stationären Lasermanipulationsexperimenten beobachtet werden, beim Kollabieren gebildet und beim Quellen wieder verschwinden.

Die Bildung der kollabierten Schaltstruktur kann für zwei Zeitabschnitte diskutiert werden: Im Anfangsbereich (ca. 0–1 ms) findet eine schnelle radiale Ausbreitung der Schaltstruktur vom Zentrum aus statt. Dabei erscheint die Struktur zunehmend dunkler. Im mittleren Bereich (ca. 2.5–20 ms) ist die Endintensität in den inneren Bereichen der Struktur bereits erreicht und der Randbereich zeigt nur noch ein marginales Wachstum. Zum Zeitpunkt $t = 20 \text{ ms}$ ist der Laserpuls beendet und es folgt die Phase in der die Polymerbürste wieder kollabiert. In dieser Zeit wird eine schnelle radiale Verkleinerung der Struktur beobachtet, welches durch ein gleichzeitiges Aufhellen der Schaltstruktur sichtbar wird. Nach einer Zeit von $t = 23 \text{ ms}$, d. h. 3 ms nach Ende des Laserpulses, ist die radiale Schaltstruktur vollständig verschwunden. Das bedeutet, dass über die 400 Laserpulse ein vollständig reversibles Schaltverhalten vorliegt.

Beide Serien zeigen das zeitabhängige Schrumpf- und Quellverhalten und belegen, dass sich beide Prozesse auf einer Skala von wenigen Millisekunden abspielen. In dieser Arbeit werden damit erstmals experimentell die Schaltzeiten für sehr dünne Polymerbürsten bestätigt, welche von Tanaka et al. die mittels Gleichung (2.21) auf Basis von makroskopischen Hydrogelen vorhergesagt wurden.

4.2.2. Laterales Wachstum und Schrumpfen des kollabieren Bereichs

Die erste Möglichkeit, die erhaltenen Bildserien auszuwerten, besteht darin, den Strukturradius r_{lc} als Funktion der Zeit zu bestimmen. Dies erfolgt mit der in Kapitel 3.5.3.1 beschriebenen Methode. In Abbildung 4.22a) ist die Zeitabhängigkeit von r_{lc} für die Probe P3 (65 nm) für die in Abbildung 4.21 gezeigte Bildserie bei $P = 6.5$ mW sowie für eine weitere Bildserie bei $P = 4.4$ mW gezeigt. In b) ist zusätzlich die zeitliche Ableitung dr_{lc}/dt gezeigt, welche der Geschwindigkeit entspricht, mit der die Front der Schaltstruktur lateral wächst und wieder schrumpft.

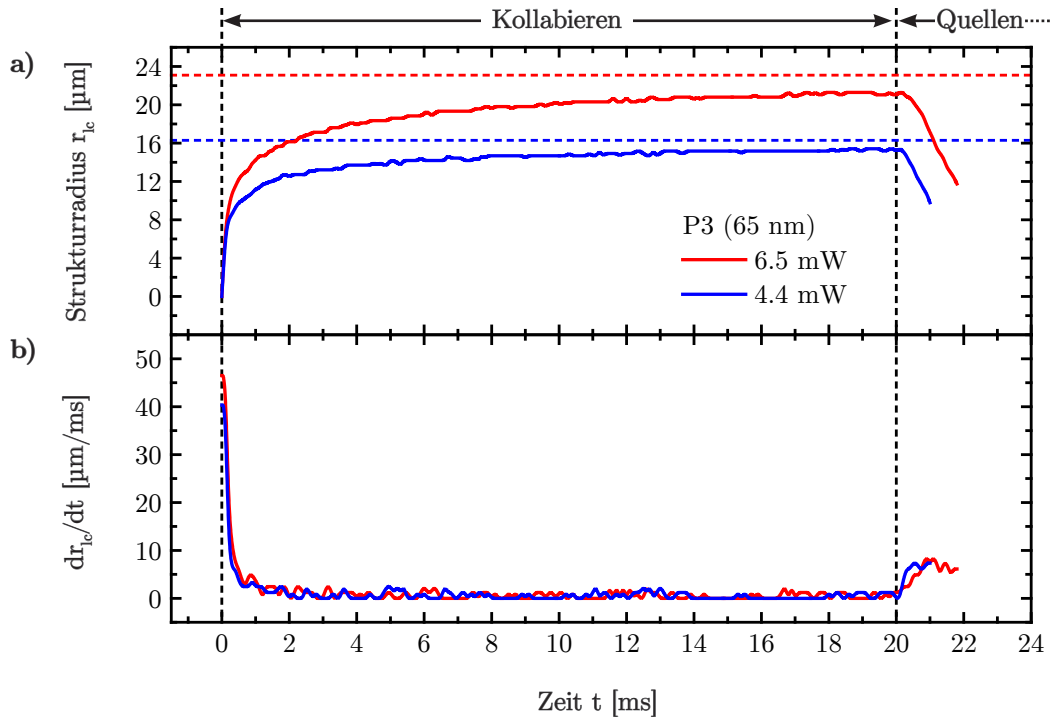


Abbildung 4.22: a) Strukturradius r_{lc} als Funktion der Zeit für $P = 6.5$ mW (rot) und 4.4 mW (blau) für die Probe P3 (65 nm) mit dem stroboskopischen Schema A. b) Geschwindigkeit dr_{lc}/dt als Funktion der Zeit. Vertikale Hilfslinien: Beginn bzw. Ende des Laserpulses. Horizontale Hilfslinien: Radius r_{lc} aus dem stationären Lasereperiment für die entsprechenden Laserleistungen $P = 6.5$ mW (rot) und 4.4 mW (blau) (Abbildung 4.13).

Anhand der Kurvenverläufe können die qualitativen Beobachtungen aus dem vorherigen Kapitel verifiziert werden. In der Anfangsphase bis zu 1 ms findet ein schnelles laterales Wachstum der Struktur statt, welches mit Geschwindigkeiten von bis zu 40–50 $\mu\text{m}/\text{ms}$ erfolgt. Danach sind die Wachstumsgeschwindigkeiten nur noch vergleichsweise klein. Das Verkleinern der Schaltstruktur ab $t = 20$ ms erfolgt bei beiden Laserleistungen mit der gleichen Geschwindigkeit von etwa 7–8 $\mu\text{m}/\text{ms}$. Dies ist zu erwarten, da es sich hierbei um den Quellprozess handelt, der in diesem Experiment bei einer konstanten Badtem-

peratur (hier Raumtemperatur), die unabhängig von der verwendeten Laserleistung ist, abläuft. Der Radius der Struktur, der am Ende des Laserpulses bei 20 ms erreicht wird, entspricht nahezu dem stationären Radius aus den stationären Lasermanipulationsexperimenten. Der Unterschied zwischen quasistationärem Radius aus dem gepulsten Experiment zum stationären Radius aus der permanenten Lasermanipulation beträgt bei 20 ms etwa 8 %, unabhängig von der verwendeten Laserleistung. Das bedeutet, dass der Schaltprozess noch nicht vollständig abgeschlossen ist. Um die Zeit zu bestimmen, nach welcher der Schaltprozess beendet ist, werden die stroboskopischen Experimente mit den Schemata B und C durchgeführt, um das Schaltverhalten auf längeren Zeitskalen zu untersuchen (siehe Tabelle 3.5, Kapitel 3.5.3). In Abbildung 4.23 sind die in Abbildung 4.22 gezeigten Kurven durch Kurven aus den Experimenten nach Schema B und C erweitert.

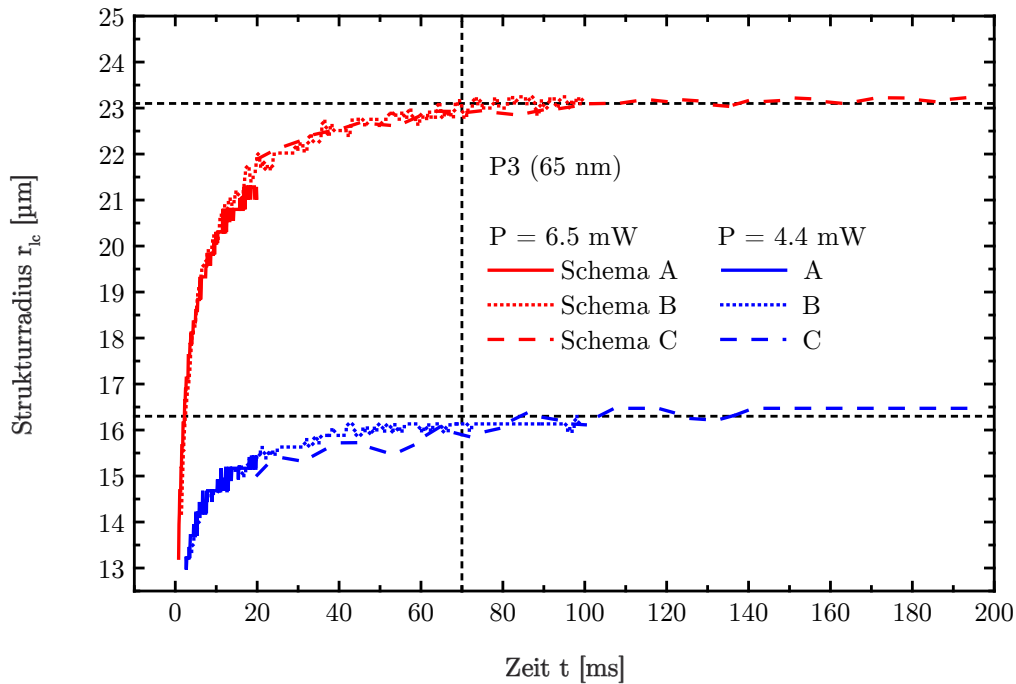


Abbildung 4.23: Strukturradius r_{ic} als Funktion der Zeit für $P = 6.5$ mW (rot) und 4.4 mW (blau) für die Probe P3 (65 nm) für alle in Tabelle 3.5 aufgeführten stroboskopischen Schemata A–C (siehe Tabelle 3.5) für das Kollabieren. Horizontale Hilfslinien: Radius r_{ic} aus dem stationären Laserexperiment für die entsprechenden Laserleistungen (Abbildung 4.13). Vertikale Hilfslinie: Zeitpunkt, an dem stationäre Radius erreicht wird.

Die Kurven für beide Laserleistungen zeigen, dass der stationäre Radius etwa bei 70–80 ms erreicht ist. Das gesamte Kollabieren läuft somit auf unterschiedlichen Zeitskalen ab. Zum einen zeigt sich ein schnelles Schaltverhalten im Anfangsbereich auf einer Zeitskala von wenigen Millisekunden, während ein langsames Annähern an den stationären Fall im Bereich von 100 Millisekunden beobachtet wird.

Die Bestimmung der intrinsischen Schaltkinetik setzt voraus, dass sich das Temperaturprofil deutlich schneller einstellt als der Ablauf des Schaltprozesses der Polymerbürste. In Abbildung 4.24 ist hierzu der Anfangsbereich des Kollabierens aus Abbildung 4.22a) erneut gezeigt. Zusätzlich ist zum einen die thermische Wärmeeinflusszone eingezeichnet, welche mit Gleichung (2.35) basierend auf der thermischen Diffusivität von Wasser und Glas (siehe Tabelle 6.6) berechnet wird. Zum anderen wird die numerisch berechnete laterale Ausbreitung des Radius an der Temperatur 32 °C (LCST) eingezeichnet, welche sich aus den FEM-Rechnungen I und III ergeben (siehe Kapitel 6.4.1).

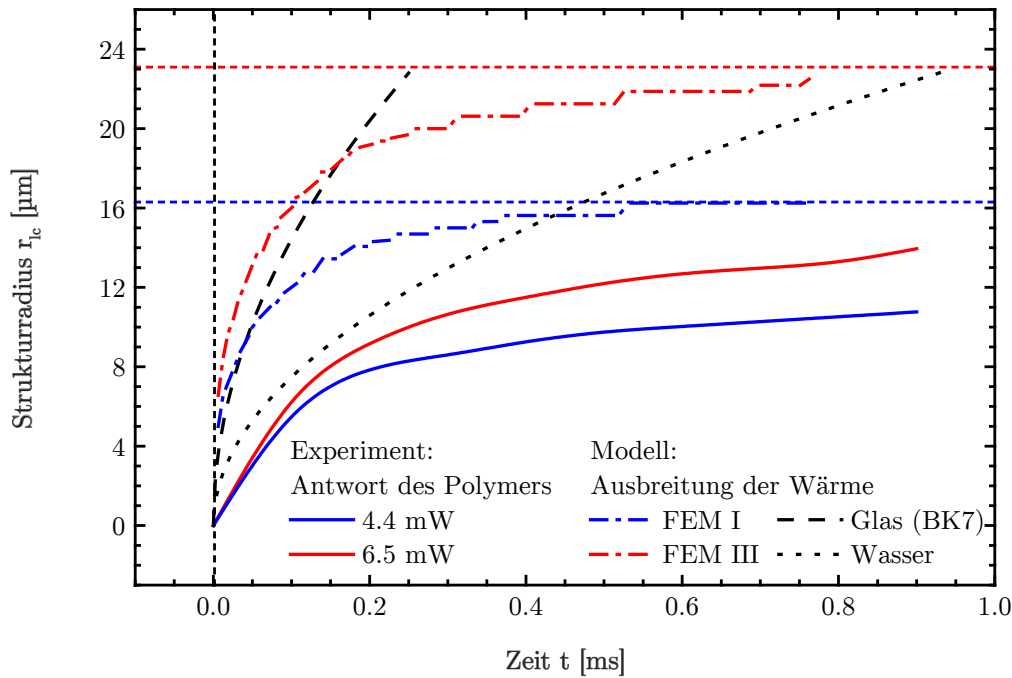


Abbildung 4.24: Vergleich der Kurvenverläufe r_{ic} aus Abbildung 4.22a) (durchgezogene Linien) im Anfangsbereich zusammen mit der Ausbreitung der Wärmeeinflusszone von Wasser und Glas (gepunktete Linien) sowie mit dem Ausbreiten des Temperaturprofils aus der entsprechenden numerischen Rechnungen (punkt-gestrichelte Linien). Farbige horizontale gestrichelte Hilfslinien: Radius r_{ic} aus den stationären Lasereperimenten bei den entsprechenden Laserleistungen (siehe Abbildung 4.13).

Das Ergebnis zeigt, dass der Radius der Schaltstruktur r_{ic} zu jedem Zeitpunkt t um mehr als den Faktor 2 kleiner ist als r_{ic} aus dem jeweiligen berechneten instationären Temperaturprofil der FEM-Rechnungen. Auch der Vergleich mit den Abschätzungen auf Basis der Diffusivitäten von Wasser und Glas zeigt, dass die Wärmeausbreitung durch diese Materialien deutlich schneller erfolgt. Somit kann in guter Näherung angenommen werden, dass die Ausbreitung der PNIPAAm-Strukturen nicht durch die instationäre laterale Ausbreitung der Wärme im Substrat limitiert wird, sondern das intrinsische Schaltverhalten der Bürste zu beobachten ist.

4.2.3. Intrinsische Schaltkinetik bei Raumtemperatur

In diesem Kapitel werden die temperaturabhängigen effektiven Geschwindigkeitskonstanten für das Kollabieren $k_{\text{Eff}}^{A \rightarrow B}(T)$ sowie die effektive Geschwindigkeitskonstante für das Quellen bei Raumtemperatur $k_{\text{Eff}}^{B \rightarrow A}$ bestimmt. Dazu erfolgt die Auswertung der stroboskopischen Bildserien nach der in Kapitel 3.5.3.2 beschriebenen Methode B. Das hier betrachtete Grauwertsignal wird als S^* definiert, um den Unterschied zum Quellgrad S aus den stationären Experimenten zu verdeutlichen. In Abbildung 4.25a) ist die Kurvenschar für die bereits diskutierte Bildserie aus Abbildung 4.21 gezeigt.

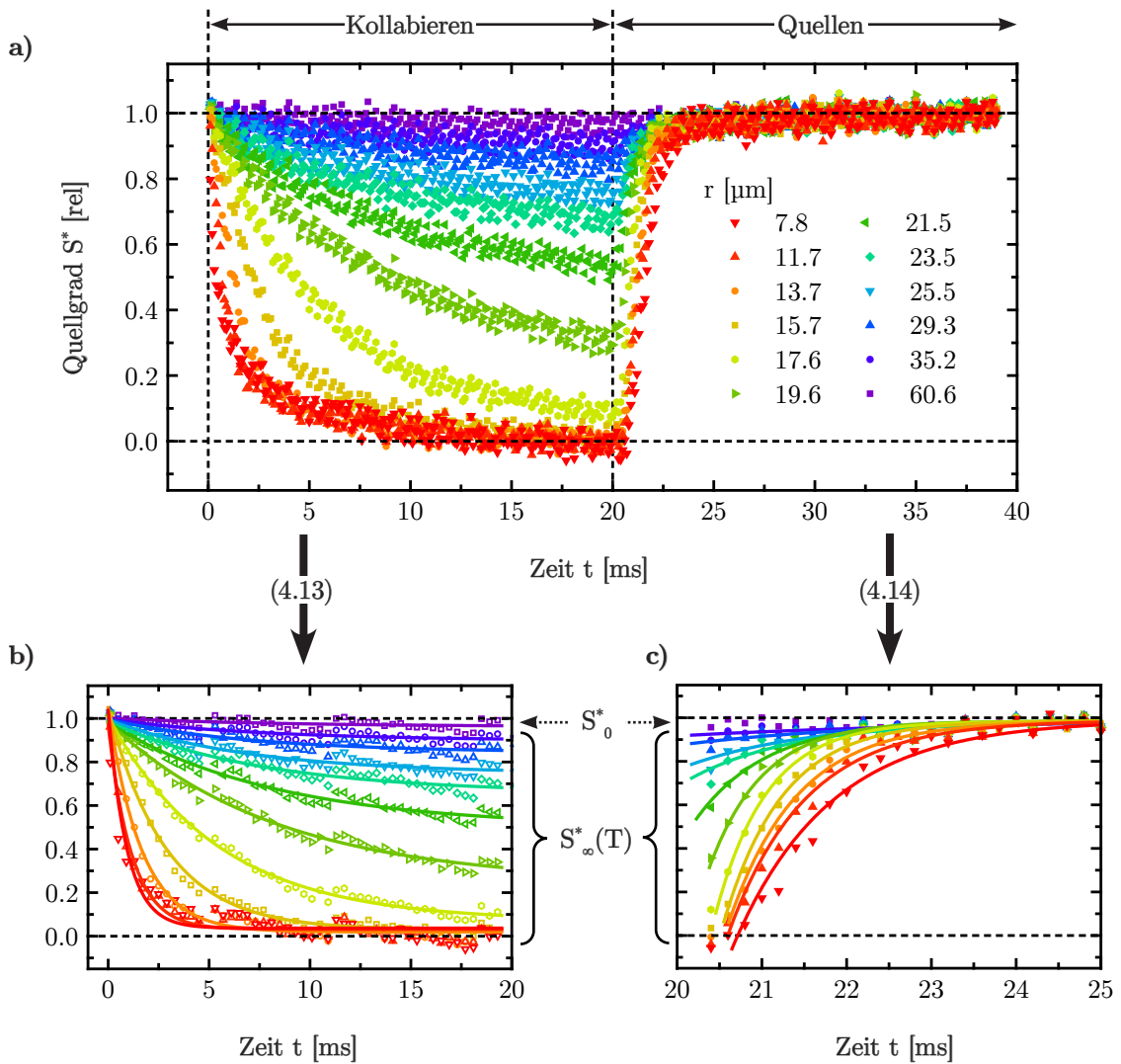


Abbildung 4.25: a) Änderung des Quellgrads S^* aus dem stroboskopischen Experiment als Funktion der Zeit für ausgewählte radiale Abstände zum Zentrum für die Bildserie der Probe P3 (65 nm), $P = 6.5$ mW aus Abbildung 4.21, bestimmt nach der Methode B aus Kapitel 3.5.3.2. b) Fit der Daten für das Kollabieren mit Gleichung (4.13). c) Fit der Daten für das Quellen mit Gleichung (4.14).

Der Quellgrad S^* fällt beim Kollabieren im Fall der inneren Radien, d. h. bei hohen Temperaturen, innerhalb weniger Millisekunden ab. Äußere Radien, also Bereiche der Polymerbürste, die mit niedrigerer Temperatur geschaltet werden, reagieren deutlich langsamer. Ist der radiale Abstand so groß, dass dieser weit außerhalb des Radius der Schaltstruktur liegt, ist kein Abfall mehr zu beobachten. Sobald der Laserpuls beendet ist, wird der Quellprozess initiiert. Hier steigt S^* auf allen betrachteten Radien wieder auf den ursprünglichen Ausgangswert an. Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten wird eine Kinetik 1. Ordnung angenommen und somit für das Anpassen der experimentellen Daten für das Kollabieren und das Quellen jeweils ein exponentielles Quellgrad-Zeit-Gesetz verwendet:

$$\text{Kollabieren:} \quad S^*(t) = (S_0^* - S_\infty^*) \cdot e^{-k_{\text{Eff}}^{A \rightarrow B} \cdot t} + S_\infty^* \quad (4.13)$$

$$\text{Quellen:} \quad S^*(t) = (S_\infty^* - S_0^*) \cdot e^{-k_{\text{Eff}}^{B \rightarrow A} \cdot t} + S_0^* \quad (4.14)$$

Insgesamt liefern beide Gleichungen vier Fitparameter. Die wichtigsten Parameter sind die Geschwindigkeitskonstanten für die jeweilige Schaltrichtung $k_{\text{Eff}}^{A \rightarrow B}(T)$ und $k_{\text{Eff}}^{B \rightarrow A}$. Anstatt der Geschwindigkeitskonstanten können auch die inversen Zeitkonstanten $\tau_{\text{Eff}}^{A \rightarrow B}(T)$ und $\tau_{\text{Eff}}^{B \rightarrow A}$ angegeben werden. Diese entsprechen anschaulich einer Antwortzeit der Polymerbürste. Aus dem Endniveau des Quellgrads S^* am Ende des Laserpulses bzw. aus dem Startniveau für das Quellen bei $t = 20$ ms wird der quasistationäre Quellgrad $S_\infty^*(T)$ erhalten. Dies ist der Quellendwert, dem sich die Polymerbürste am Ende des Laserpulses annähert. Der Quellgrad S_0^* hingegen entspricht dem Zustand der nicht manipulierten Bürste bei Umgebungstemperatur, d. h. Raumtemperatur. Dieser liegt entweder beim Kollabieren zum Zeitpunkt $t = 0$ ms vor oder im Fall des Quellens am Ende der gesamten Laserperiode, je nach Schaltverhalten im Bereich $35 < t < 40$ ms.

In Abbildung 4.25b) und c) sind die Bereiche für das Kollabieren und Quellen noch einmal zusammen mit den Fitkurven gezeigt. Angefittet wird in b) der Bereich 0–19.5 ms. Für das Quellen in 4.24c) wird der Bereich 20.5–38 ms angefittet. Um die Effizienz und Qualität der Fits zu verbessern, werden den Parametern Wertebereiche vorgegeben. Um ein Konvergieren der Fits sicherzustellen, wird für die beiden Geschwindigkeitskonstanten $-0.4 < k_{\text{Eff}} < 40$ angesetzt sowie für den quasistationären Quellgrad $-0.1 < S_\infty^*(T) < 1.1$. Der Fitfehler beider Fitparameter beträgt $\pm 2\sigma$ und wird in der Regel nur dann mit im Diagramm eingezeichnet, wenn dieser mindestens doppelt so groß wie die Größe eines Symbols ist, um die Kurven im Diagramm möglichst einfach darzustellen. In Ausnahmefällen wird der Fehler auch dann mit eingezeichnet, wenn explizit gezeigt werden soll, dass dieser keinen Einfluss auf den zu diskutierenden Effekt hat.

Die dargestellten Ergebnisse in den Diagrammen b) und c) zeigen, dass sich die Daten sehr gut mit einem exponentiellen Fitmodell beschreiben lassen. Die Beobachtungen decken sich hervorragend mit den Pionierarbeiten zur Schaltkinetik thermoresponsiver Polymere

für makroskopische Hydrogele aus den 80er Jahren von Tanaka et al. (Kapitel 2.2.2). Hier wird beobachtet, dass der Schaltprozess von PNIPAAm einer Kinetik 1. Ordnung folgt und als kooperativer Diffusionsprozess verstanden werden kann. In der vorliegenden Arbeit wird erstmals gezeigt, dass dieses auch für ultradünne thermoresponsive Polymerbürsten gilt. In Tabelle 4.4 sind die entsprechenden Fitparameter für die Geschwindigkeitskonstanten für einige der in Abbildung 4.25 gezeigten radialen Abstände zusammengefasst. Aus diesen werden die entsprechenden Zeitkonstanten für die Polymerbürste berechnet und mit den Wärmediffusionszeiten in Wasser und Glas verglichen.

Tabelle 4.4: Fitparameter der Geschwindigkeitskonstanten für das Kollabieren $k_{\text{Eff}}^{\text{A} \rightarrow \text{B}}$ aus Abbildung 4.25b) und das Quellen $k_{\text{Eff}}^{\text{B} \rightarrow \text{A}}$ aus Abbildung 4.25c) für ausgewählte radiale Abstände der Probe P3 (65 nm) (grün unterlegt). Rot unterlegt: entsprechende Temperaturen aus dem Temperaturprofil. Blau unterlegt: Zeitkonstanten für beide Prozesse (inverse Geschwindigkeitskonstanten) und Zeitkonstanten für die Ausbreitung der Wärme in Glas und Wasser.

		Kollabieren		Quellen		Wärmediffusion	
r [μm]	T [°C]	$k_{\text{Eff}}^{\text{A} \rightarrow \text{B}}(\text{T})$ [1/ms]	$\tau_{\text{Eff}}^{\text{A} \rightarrow \text{B}}(\text{T})$ [ms]	$k_{\text{Eff}}^{\text{B} \rightarrow \text{A}}$ [1/ms]	$\tau_{\text{Eff}}^{\text{B} \rightarrow \text{A}}$ [ms]	τ_{Glas} [ms]	τ_{Wasser} [ms]
7.9	45.9	1.08	0.93	1.23	0.81	0.11	0.03
11.7	41.0	0.85	1.18	1.10	0.90	0.25	0.07
13.7	38.2	0.60	1.67	1.25	0.80	0.34	0.09
15.7	36.1	0.35	2.87	1.54	0.64	0.44	0.12
29.3	29.5	0.14	7.18	0.15	6.66	1.56	0.42
35.2	28.2	0.13	7.71	0.12	8.33	2.26	0.60
60.6	26.6	0.14	7.15	0.12	8.33	6.27	1.69

Die Geschwindigkeitskonstanten für das Kollabieren $k_{\text{Eff}}^{\text{A} \rightarrow \text{B}}$ zeigen eine starke Temperaturabhängigkeit. Mit zunehmendem radialen Abstand, d. h. mit kleinerer Temperatur nehmen diese ab. Dass es sich hierbei um die Geschwindigkeitskonstanten der intrinsischen Schaltkinetik handelt, zeigt der Vergleich der jeweiligen Zeitkonstanten mit der Wärmediffusionszeit für Glas bzw. Wasser. Die Wärmediffusion erfolgt fast eine Größenordnung schneller als der Schaltprozess der PNIPAAm-Bürste.

Im Gegensatz dazu lässt sich für das Quellen kein Trend feststellen. Innerhalb der Schaltstruktur sind die Geschwindigkeitskonstanten für das Quellen $k_{\text{Eff}}^{\text{B} \rightarrow \text{A}}$ etwa gleich groß. Dies entspricht dem erwarteten Verhalten, da das Quellen nach Beenden des Laserpulses erfolgt und das Temperaturprofil sofort absinkt. Die Aufbau- und Abklingzeit des instationären Temperaturprofils beträgt maximal 500 μs (siehe Kapitel 6.4). Der Prozess läuft somit an jedem Ort innerhalb der Schaltstruktur bei Raumtemperatur ab. Daher wird über diese Werte gemittelt und der Mittelwert bei Raumtemperatur angegeben.

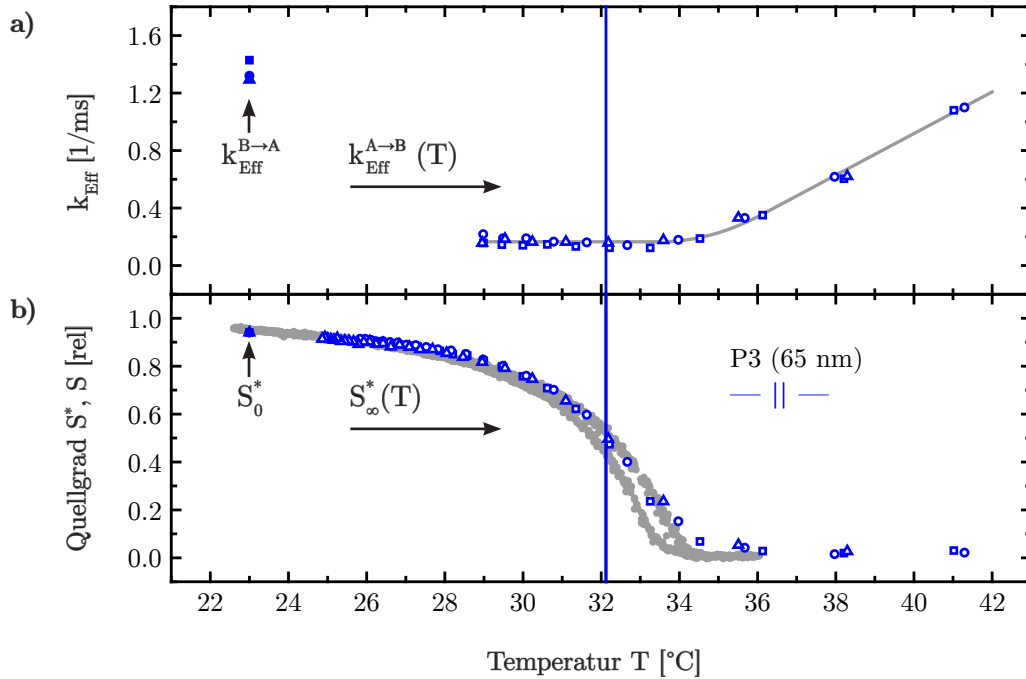


Abbildung 4.26: Stroboskopisches Lasereperiment an der Probe P3 (65 nm) bei $P = 6.5 \text{ mW}$ (Quadrate), 5.5 mW (Kreise) und 4.4 mW (Dreiecke). a) Effektive Geschwindigkeitskonstanten für das Quellen $k_{\text{Eff}}^{\text{B} \rightarrow \text{A}}$ (gefüllte Symb.) und Kollabieren $k_{\text{Eff}}^{\text{A} \rightarrow \text{B}}$ (leere Symb.). Grau unterlegt: Trendlinie durch die Daten. b) Korrigierter Quellgrad S_0^* bei Raumtemperatur (gefüllte Symb.) und quasistationärer Quellgrad $S_{\infty}^*(T)$ (leere Symb.). Grau unterlegt: Quellgradkurve $S(T)$ der Probe P1 (35 nm) aus dem stationären Heiz- und Kühlexperiment. Blaue vertikale Hilfslinie: LCST der Probe P1 (35 nm) im Hinlauf.

In dieser Arbeit wird zur Darstellung der Schaltkinetik typischerweise die in Abbildung 4.26 gezeigte Doppelauftragung verwendet. In a) wird für das Kollabieren $k_{\text{Eff}}^{\text{A} \rightarrow \text{B}}$ als Funktion der Temperatur und für das Quellen der mittlere Wert von $k_{\text{Eff}}^{\text{B} \rightarrow \text{A}}$ bei Raumtemperatur aufgetragen. Ein typischer Datensatz wird bei drei unterschiedlichen Laserleistungen aufgenommen und mit den entsprechenden Temperaturen aus den Temperaturprofilen verknüpft.

In b) wird der quasistationäre Quellgrad S_{∞}^* , der aus der Fitgleichung (4.13) für das Kollabieren bestimmt wird, gegen die Temperatur aufgetragen. Der Quellgrad S_0^* der nicht manipulierten Bürste wird aus dem Fit für das Quellen (Gleichung (4.14)) erhalten und mit drei einzelnen Datenpunkten bei Raumtemperatur aufgetragen. Der Wert beträgt aufgrund der Skalierung des Quellgrads $S_0^* = 1$. Die gesamte Quellgradkurve aus dem stroboskopischen Experiment $S^*(T)$ besteht somit aus S_0^* und $S_{\infty}^*(T)$.

Diese wird mit dem Hinlauf der stationären Quellgradkurve $S(T)$ der Probe P1 (35 nm) aus dem stationären Heiz- und Kühlexperiment neu skaliert. In Kapitel 4.1.1 konnte bereits gezeigt werden, dass die Polymerbürste bei Raumtemperatur zu 95 % gequollen ist.

Daher werden die Quellgradkurven $S^*(T)$ aus dem stroboskopischen Experiment um 5 % gestaucht dargestellt. Zusätzlich wird die Quellgradkurve $S(T)$ der Probe P1 (35 nm) als Hilfskurve unter die Kurve $S^*(T)$ gelegt. Hier zeigt sich, dass die Quellgradkurve aus dem stroboskopischen Experiment sehr gut mit der aus dem stationären Heiz- und Kühlexperimenten übereinstimmt. Die minimalen Abweichungen gerade im Bereich der LCST sind möglicherweise darauf zurückzuführen, dass der quasistationäre Quellgrad $S_\infty^*(T)$ nach einer Schaltzeit von $t = 20$ ms noch nicht vollständig stationär ist. Im vorherigen Kapitel konnte gezeigt werden, dass S_∞^* zu 90 % dem stationären Quellgrad entspricht.

Neben der Abschätzung von Wärmeeinflusszonen mit Hilfe thermischer Diffusivitäten sowie FEM-Rechnungen wird in dieser Arbeit ein experimenteller Ansatz verfolgt, um zu zeigen, dass hier tatsächlich die intrinsische Schaltkinetik des Polymers gemessen wird. Hierzu werden die Proben P7 und P8 verwendet. Diese unterscheiden sich darin, dass P7 aus einem BK7-Glasträger besteht, während bei Probe P8 ein polierter Quarzglassträger verwendet wird. Die Proben werden bei ansonsten unveränderten Syntheseparametern hergestellt und besitzen daher vergleichbare Titan-, Silicium- und Polymerschichten. Quarz besitzt eine um bis zu 25 % höhere Wärmeleitfähigkeit als BK7 [235], sodass ein Einfluss auf die Schaltkinetik zu beobachten sein müsste, wenn die Wärmeausbreitung im Substrat der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

In Abbildung 4.27 sind die effektiven Geschwindigkeitskonstanten für beide Proben als Funktion der Zeit zusammen mit den Daten der Probe P3 (65 nm) aus Abbildung 4.26 gezeigt. Es zeigt sich, dass das Schaltverhalten für das Kollabieren und Quellen in guter Näherung identisch ist. Da kein Einfluss des Substrats beobachtet wird, bedeutet dies, dass die Wärmeleitung im Substrat in beiden Fällen keinen Einfluss auf den Schaltvorgang hat und dass tatsächlich die intrinsische Schaltkinetik gemessen wird.

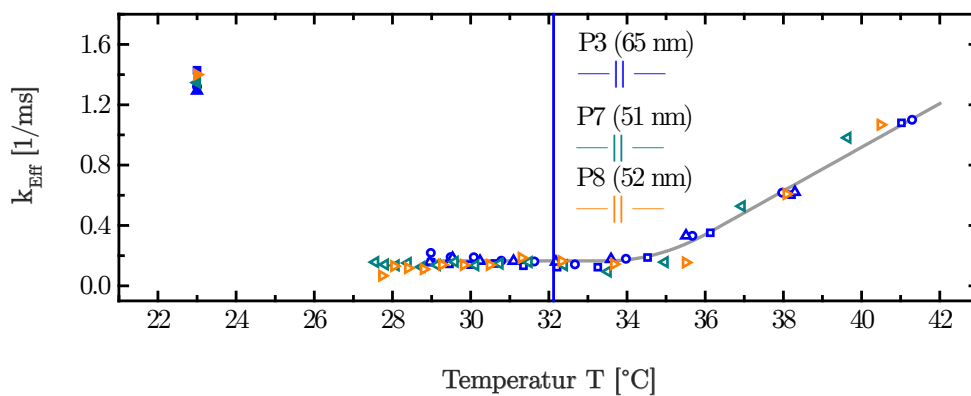


Abbildung 4.27: Effektive Geschwindigkeitskonstanten für das Quellen bei Raumtemperatur (gefüllte Symb.) und das temperaturabhängige Kollabieren (leere Symb.) für die Proben P7 (51 nm) (grüne Dreiecke) und P8 (52 nm) (orangefarbene Dreiecke) bei $P = 6.5$ mW. Zusätzlich gezeigt sind die Referenzdaten der Probe P3 (65 nm) aus Abbildung 4.26a) bei $P = 6.5$ mW (blaue Quadrate), 5.5 mW (blaue Kreise) und 4.4 mW (blaue Dreiecke). Vertikale Hilfslinie: LCST der Probe P1 (35 nm). Grau unterlegt: Trendlinie durch die Daten.

4.2.4. Intrinsische Schaltkinetik bei höheren Wassertemperaturen

In diesem Kapitel werden die Experimente bei höheren Badtemperaturen an der Probe P3 (65 nm) beschrieben. Neben der Raumtemperatur bei 23 °C werden drei die Badtemperaturen 25, 27, 29 °C verwendet. Für diese werden die in Kapitel 4.1.2.4 gezeigten stationären Temperaturprofile verwendet.

In Abbildung 4.28a) ist die resultierende temperaturabhängige Quell- und Schrumpfkinetik der PNIPAAm-Bürste in Wasser und in b) der Quellgrad S^* für jeden Datensatz gezeigt.

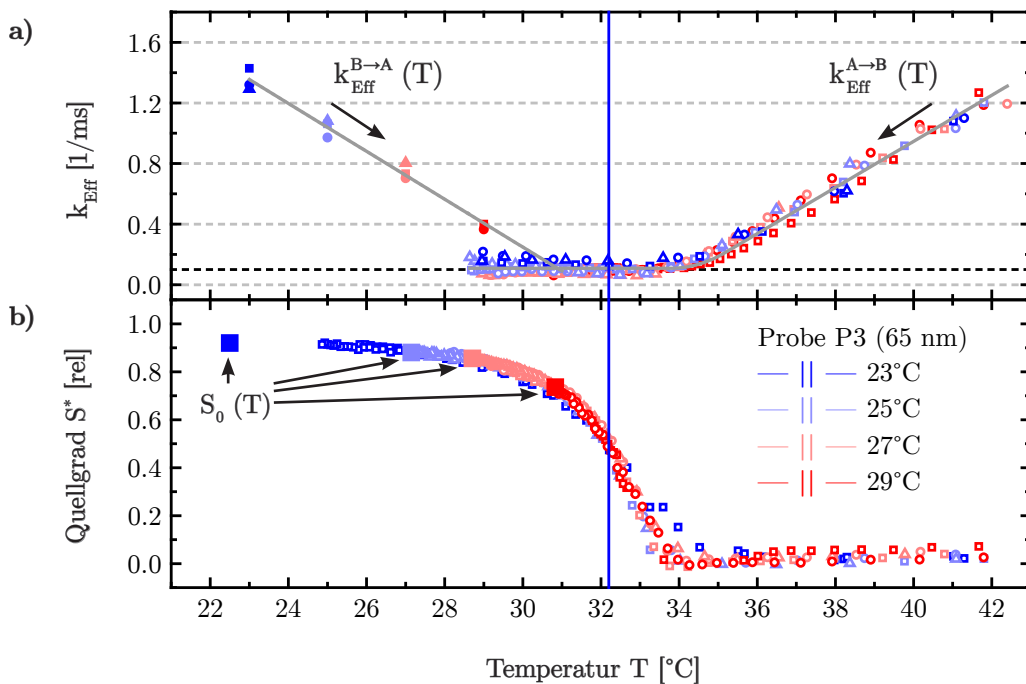


Abbildung 4.28: Stroboskopisches Lasereperiment an der Probe P3 (65 nm) für $P = 6.5$ mW (Quadrate), 5.5 mW (Kreise) und 4.4 mW (Dreiecke) bei vier Wasserbadtemperaturen 23, 25, 27 und 29 °C. a) Effektive Geschwindigkeitskonstanten für das Quellen $k_{\text{Eff}}^{\text{B} \rightarrow \text{A}}$ (gefüllte Symb.) und das Kollabieren $k_{\text{Eff}}^{\text{A} \rightarrow \text{B}}$ (leere Symb.). Grau unterlegt: Trendlinien durch die Daten. b) Korrigierte Quellgradkurven S^* mit S_0^* bei den Badtemperaturen (gefüllte Symb.) und $S_\infty^*(T)$ (leere Symb.). Blaue vertikale Hilfslinie: LCST der Probe P1 (35 nm).

Für jede Badtemperatur wird eine mittlere effektive Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{Eff}}^{\text{B} \rightarrow \text{A}}(T)$ für das Quellen bestimmt, sodass die temperaturabhängige Quellkinetik und jeweils der Endquellgrad $S_0^*(T)$ erfasst werden. Durch das Erhöhen der Temperatur des Wassers nimmt S_0^* ab, da die Bürste nicht mehr vollständig gequollen ist. Für das Kollabieren wird für jede Badtemperatur ein Datensatz effektiver Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{Eff}}^{\text{A} \rightarrow \text{B}}(T)$ und quasistationärer Quellgrade $S_\infty^*(T)$ bestimmt. Die Verknüpfung des radialen Abstandes

mit der Temperatur erfolgt mit dem entsprechenden Temperaturprofil aus der Kalibrierung. Für jede Badtemperatur wird dann ein Datensatz $k_{\text{eff}}^{A \rightarrow B}(T)$ erhalten. Erwartungsgemäß liegen diese für das Kollabieren unabhängig von der Temperatur des Wassers übereinander.

Insgesamt zeigt sich ein symmetrisches Schaltverhalten für das Quellen und Kollabieren. Auf der einen Seite nimmt die Geschwindigkeit des Quellprozesses beim Unterschreiten der LCST zu. Auf der anderen Seite steigt die Geschwindigkeit des Schrumpfprozesses, wenn die LCST überschritten wird. An der LCST (blaue vertikale Hilfslinie) sind die Geschwindigkeiten für beide Prozesse etwa gleich groß, sodass sich das System hier im thermodynamischen Gleichgewicht befindet.

4.2.5. Einführung des kinetischen Modells

Bereits in Kapitel 4.1.1.4 wird zur Bestimmung der thermodynamischen Parameter der Phasenübergang als ein thermodynamisches und reversibles Gleichgewicht zwischen dem gequollenen Anfangszustand A und dem kollabierten Endzustand B beschrieben und daraus ein Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante K entwickelt. In diesem Kapitel wird dieses Modell mit Modellgeschwindigkeitskonstanten für das Kollabieren $k_M^{A \rightarrow B}$ und das Quellen $k_M^{B \rightarrow A}$ erweitert. Für das Gleichgewicht gilt:



Wie bereits erläutert, können die Zustände von A und B durch die Konzentrationen der gequollenen Spezies [A] und kollabierten Spezies [B] ausgedrückt werden. Zunächst wird der Schrumpfprozess betrachtet. Hier gilt für die zeitliche Änderung der Konzentration von Spezies [A] beim Übergang von A nach B folgendes Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_M^{A \rightarrow B} [A] + k_M^{B \rightarrow A} [B] \quad (4.16)$$

Bezüglich der Konzentration der Spezies A handelt es sich beim Schrumpfprozess somit um eine Verbrauchsreaktion und bezüglich der Spezies B um eine Bildungsreaktion. Analog zum thermodynamischen Modell werden hier die gleichen Randbedingungen implementiert. Unter Einbindung der Gleichung (4.3), kann [B] durch [A] ausgedrückt werden. Somit ergibt sich für das Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_M^{A \rightarrow B} [A] + k_M^{B \rightarrow A} (1 - [A]) \quad (4.17)$$

Ferner ist der Quellgrad S ein Maß für die relative Konzentration der Spezies A . Im stroboskopischen Experiment handelt es sich hierbei um $S^*(T)$, welcher sich aus S_∞^* und S_0^* zusammensetzt. Es gilt somit $S^* = [A]$. Für das Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz des Quellgrads gilt dann:

$$\frac{dS^*}{dt} = -k_M^{A \rightarrow B} \cdot S^* + k_M^{B \rightarrow A} \cdot (1 - S^*) \quad (4.18)$$

Zur Bestimmung der Lösung dieser Differenzialgleichung werden die Variablen Zeit und Quellgrad getrennt und integriert. Dies erfolgt für das Kollabieren in den Grenzen von S_0^* bis zu einem Quellgrad S^* in dem betrachteten Zeitintervall von 0 bis t .

$$\int_{S_0^*}^{S^*} \frac{1}{-k_M^{A \rightarrow B} S^* + k_M^{B \rightarrow A} (1 - S^*)} = \int_0^t dt \quad (4.19)$$

Für die bestimmten Integrale über Quellgrad und Zeit können analytische Lösung angegeben werden. Die dazugehörige Stammfunktion lautet:

$$\left[\frac{\ln \left(S^* \left(-k_M^{A \rightarrow B} - k_M^{B \rightarrow A} \right) + k_M^{B \rightarrow A} \right)}{-k_M^{A \rightarrow B} - k_M^{B \rightarrow A}} \right]_{S_0^*}^{S^*} = [t]_0^t \quad (4.20)$$

Das Einsetzen der Integrationsgrenzen, Vereinfachen und Auflösen nach $S^*(t)$ führt schließlich zum integrierten Quellgrad-Zeit-Gesetz für den Schrumpfprozess:

$$S^*(t) = \left(S_0^* - \frac{k_M^{B \rightarrow A}}{k_M^{A \rightarrow B} + k_M^{B \rightarrow A}} \right) \cdot e^{-(k_M^{A \rightarrow B} + k_M^{B \rightarrow A})t} + \frac{k_M^{B \rightarrow A}}{k_M^{A \rightarrow B} + k_M^{B \rightarrow A}} \quad (4.21)$$

Nun wird ein Koeffizientenvergleich der Modellgleichung (4.21) mit der experimentellen Fitgleichung (4.13) für das Kollabieren durchgeführt und so die Modellparameter $k_M^{A \rightarrow B}$ und $k_M^{B \rightarrow A}$ den im Experiment bestimmten Parametern S_∞^* und $k_{\text{Eff}}^{A \rightarrow B}$ zugeordnet:

$$k_{\text{Eff}}^{A \rightarrow B} = k_M^{A \rightarrow B} + k_M^{B \rightarrow A} \quad (4.22)$$

$$S_\infty^* = \frac{k_M^{B \rightarrow A}}{k_M^{A \rightarrow B} + k_M^{B \rightarrow A}} \quad (4.23)$$

Der direkte Vergleich zeigt zum einen, dass die experimentell gemessene Geschwindigkeitskonstante für das Kollabieren $k_{\text{Eff}}^{A \rightarrow B}$ sich aus der Summe beider Modellgeschwindig-

keitskonstanten ergibt. Der quasistationäre Endquellgrad S_0^* entspricht der Modellgeschwindigkeitskonstanten für das Quellen $k_M^{B \rightarrow A}$ im Verhältnis zur Summe der beiden Modellgeschwindigkeitskonstanten $k_M^{A \rightarrow B}$ und $k_M^{B \rightarrow A}$. Beide Gleichungen (4.22) und (4.23) bilden ein Gleichungssystem. Aus diesem können die beiden Modellgeschwindigkeitskonstanten als Funktion der experimentell bestimmten Parameter S_∞^* und $k_{\text{Eff}}^{A \rightarrow B}$ direkt aus dem stroboskopischen Experiment bestimmt werden:

Für das Kollabieren folgt:

$$k_M^{A \rightarrow B} = (1 - S_\infty^*) \cdot k_{\text{Eff}}^{A \rightarrow B} \quad (4.24)$$

$$k_M^{B \rightarrow A} = S_\infty^* \cdot k_{\text{Eff}}^{A \rightarrow B} \quad (4.25)$$

Für den Quellprozess können die vorherigen Überlegungen analog angestellt werden. Hierzu drehen sich die Vorzeichen der beiden Beiträge im Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz (4.16) um. Der Koeffizientenvergleich erfolgt dann mit der experimentellen Fitgleichung (4.14) für das Quellen. Somit ergeben sich die beide Modellgeschwindigkeitskonstanten als Funktion der effektiven Geschwindigkeitskonstante für das Quellen $k_{\text{Eff}}^{B \rightarrow A}$ und des Quellgrads S_0^* der Bürste:

Für das Quellen folgt:

$$k_M^{A \rightarrow B} = (1 - S_0^*) \cdot k_{\text{Eff}}^{B \rightarrow A} \quad (4.26)$$

$$k_M^{B \rightarrow A} = S_0^* \cdot k_{\text{Eff}}^{B \rightarrow A} \quad (4.27)$$

Das in diesem Kapitel eingeführte kinetische Modell bietet die Möglichkeit, aus den experimentell bestimmten Parametern S_∞^* , S_0^* sowie den effektiven Geschwindigkeitskonstanten für das Kollabieren $k_{\text{Eff}}^{A \rightarrow B}$ und Quellen $k_{\text{Eff}}^{B \rightarrow A}$ die Modellgeschwindigkeitskonstanten für das thermodynamische Gleichgewicht des Phasenübergangs als Funktion der Temperatur zu bestimmen.

4.2.6. Bestimmung thermokinetischer Größen

Im Folgenden wird die bereits experimentell bestimmte Schrumpf- und Quellkinetik von PNIPAAm in Wasser aus Kapitel 4.2.3 bzw. Kapitel 4.2.4 mit dem zuvor eingeführten kinetischen Modell aus Kapitel 4.2.5 analysiert. Aus den effektiven Geschwindigkeitskonstanten der Quellkinetik $k_{\text{Eff}}^{\text{B} \rightarrow \text{A}}$ und der Schrumpfkinetik $k_{\text{Eff}}^{\text{A} \rightarrow \text{B}}$ werden mit Hilfe der Gleichungen (4.24)–(4.27) jeweils die Modellkonstanten $k_{\text{M}}^{\text{A} \rightarrow \text{B}}$ und $k_{\text{M}}^{\text{B} \rightarrow \text{A}}$ für das Gleichgewicht des Schaltprozesses berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.29 zusammengefasst.

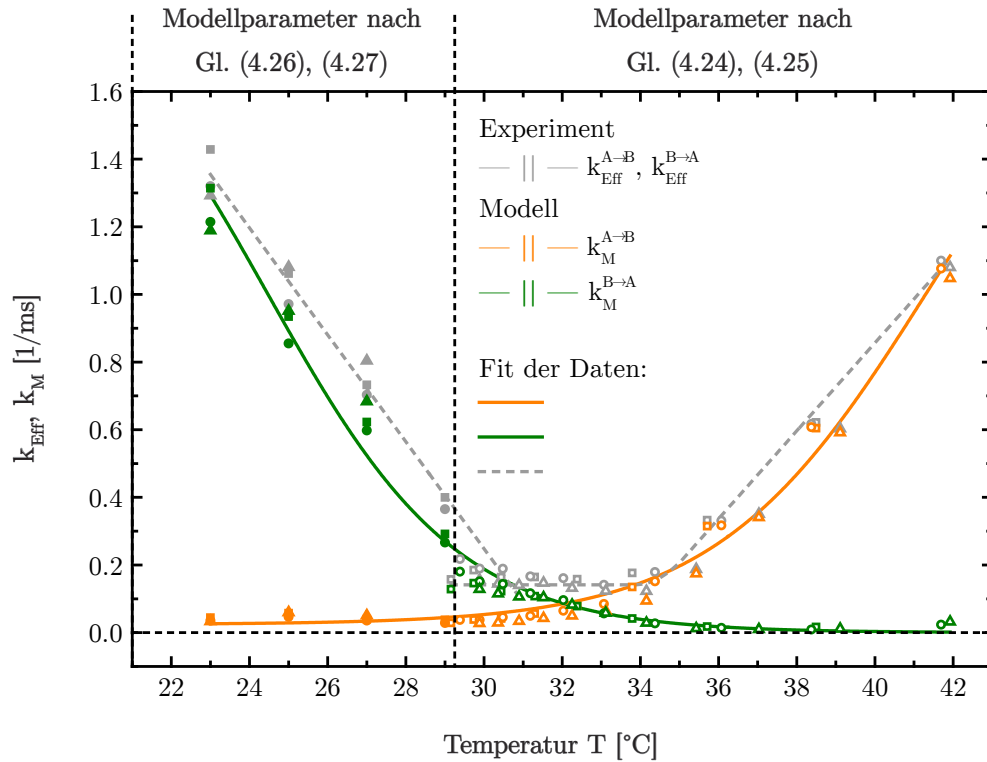


Abbildung 4.29: Effektive Geschwindigkeitskonstanten für das Quellen $k_{\text{Eff}}^{\text{B} \rightarrow \text{A}}$ (graue gefüllte Symb.) und Kollabieren $k_{\text{Eff}}^{\text{A} \rightarrow \text{B}}$ (graue leere Symb.) der Probe P3 (65 nm) bei $P = 6.5 \text{ mW}$ (Quadrate), 5.5 mW (Kreise) und 4.4 mW (Dreiecke). Zusätzlich gezeigt sind Modellgeschwindigkeitskonstanten für das Kollabieren $k_{\text{M}}^{\text{A} \rightarrow \text{B}}$ (orangefarbene Symb.) und für das Quellen $k_{\text{M}}^{\text{B} \rightarrow \text{A}}$ (grüne Symb.), welche aus $k_{\text{Eff}}^{\text{A} \rightarrow \text{B}}$ bzw. $k_{\text{Eff}}^{\text{B} \rightarrow \text{A}}$ berechnet werden.

Analog zu den effektiven Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{Eff}}^{\text{B} \rightarrow \text{A}}$ und $k_{\text{Eff}}^{\text{A} \rightarrow \text{B}}$ zeigt sich auch für die Modellgeschwindigkeitskonstanten ein symmetrisches Schaltverhalten für das Quellen und Kollabieren bezüglich der LCST. Auch hier nimmt bei Überschreiten der LCST die Geschwindigkeitskonstante des Quellprozesses $k_{\text{M}}^{\text{B} \rightarrow \text{A}}$ ab und die des Schrumpfprozesses $k_{\text{M}}^{\text{A} \rightarrow \text{B}}$ zu. Bei Unterschreiten der LCST liegt ein inverses Verhalten vor. Die Modellgeschwindigkeitskonstanten, welche aus beiden Teilen des Schaltprozesses berechnet werden, bilden jeweils geschlossene Kurven, die durch eine Trendlinie verbunden werden können.

Das Modell zeigt, dass die effektive Geschwindigkeitskonstante für das Kollabieren $k_{\text{Eff}}^{A \rightarrow B}$ sich zum größten Teil aus den Modellkonstanten für das Kollabieren $k_M^{A \rightarrow B}$ zusammensetzt, während der Anteil der Modellkonstanten des Quellens $k_M^{B \rightarrow A}$ oberhalb der LCST klein ist. Dieses Verhalten ist zu erwarten, da im kollabierten Zustand die Geschwindigkeitskonstante für das Quellen minimal sein sollte. Bei etwa 36 °C fällt diese dann auf das Nullniveau ab. Diese Beobachtungen resultieren aus den Quellgradkurven $S(T)$ bzw. $S^*(T)$. Der kollabierte Zustand ist bereits ab etwa 34 °C erreicht, sodass das Phasengleichgewicht vollständig auf der Seite des kollabierten Zustands B liegt. Damit fällt auch die Modellkonstante für das Quellen auf das Nullniveau ab.

Umgekehrt verhält es sich für die effektive Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{Eff}}^{B \rightarrow A}$. Diese beinhaltet zum größten Teil die Modellkonstante für das Quellen $k_M^{B \rightarrow A}$, während die Modellkonstante für das Kollabieren $k_M^{A \rightarrow B}$ sehr klein wird. Diese fällt jedoch in dem betrachteten Temperaturbereich von 23–29 °C nicht vollständig auf das Nullniveau ab. Dieses Verhalten zeigte sich auch in den Quellgradkurven $S(T)$ bzw. $S^*(T)$. Hier stieg der Quellgrad erst weit unterhalb der LCST bei etwa 15–16 °C auf $S = 1$ an. Somit liegt das Gleichgewicht im Bereich von 23–29 °C noch nicht vollständig auf der Seite des kollabierten Zustands, sodass die Modellkonstante für das Kollabieren noch einen Wert $k_M^{A \rightarrow B} > 0$ aufweist.

Aus den Ergebnissen folgt, dass das verwendete Modell eine hervorragende Möglichkeit bietet, aus den beiden experimentell bestimmten effektiven Geschwindigkeitskonstanten die darin enthaltenen Geschwindigkeitskonstanten für die Teilprozesse zu bestimmen. Aus der Temperaturabhängigkeit der Modellparameter können thermokinetische Größen, wie Aktivierungsenergien E_A und Frequenzfaktoren A_M für die beiden Teilprozesse Quellen und Kollabieren bestimmt werden. Hierzu wird die Arrhenius-Gleichung verwendet, welche einen empirischen Ansatz zur Beschreibung der temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstante liefert:

$$k_M(T) = A_M \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (4.28)$$

Für die Berechnung wird die linearisierte Form verwendet, sodass die logarithmierten Modellgeschwindigkeitskonstanten gegen die inverse absolute Temperatur aufgetragen werden:

$$\ln(k_M(T)) = \ln(A_M) - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4.29)$$

Aus der Steigung der linearisierten Arrhenius-Gleichung kann somit die Aktivierungsenergie und aus dem Achsenabschnitt der Frequenzfaktor für beide Prozesse bestimmt werden. Der Arrhenius-Plot für die Modellgeschwindigkeitskonstante des Kollabierens $k_M^{A \rightarrow B}$ und Quellens $k_M^{B \rightarrow A}$ aus Abbildung 4.29 ist in Abbildung 4.30 gezeigt.

Zunächst werden die Kurvenverläufe allgemein diskutiert. Die Datenpunkte für das Kollabieren folgen im Bereich der LCST und darüber in guter Näherung einer Geraden. Da die

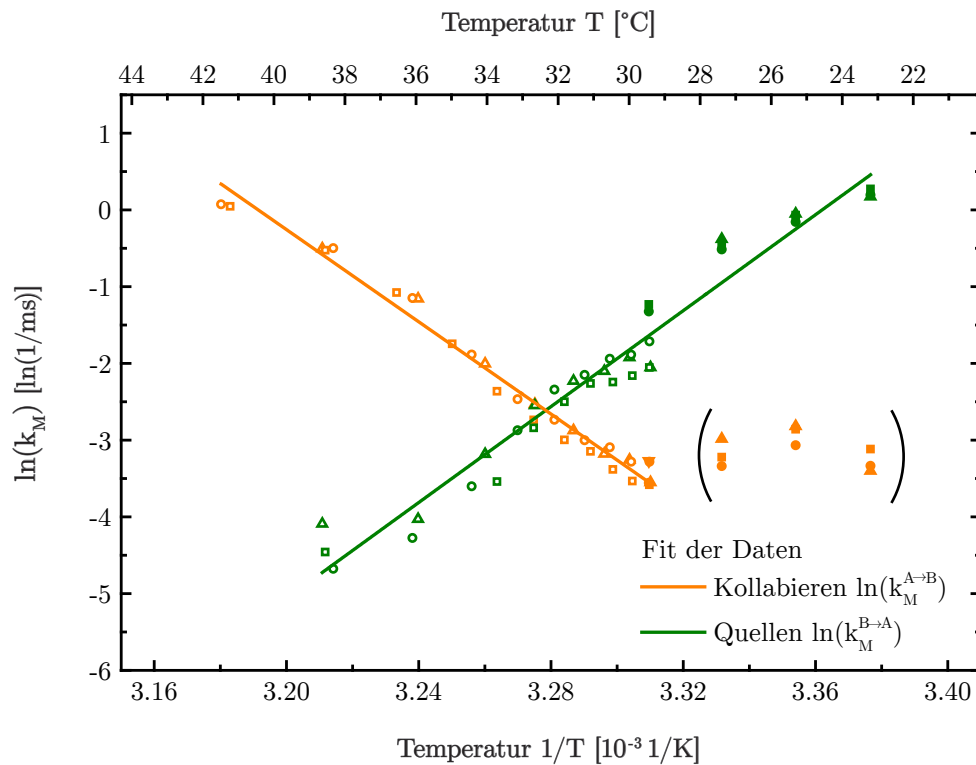


Abbildung 4.30: Arrhenius-Auftragung der Modellgeschwindigkeitskonstanten aus Abbildung 4.29 für die Probe P3 (65 nm). Gezeigt sind die logarithmierten Modellkonstanten für das Kollabieren $k_M^{A \rightarrow B}$ (orangefarbene Symb.) und Modellkonstanten für das Quellen $k_M^{B \rightarrow A}$ (grüne Symb.). Die Berechnung erfolgt entweder aus $k_{\text{Eff}}^{A \rightarrow B}$ (leere Symb.) oder aus $k_{\text{Eff}}^{B \rightarrow A}$ (gefüllte Symb.). Orangefarbene und grüne Linie: Linearer Fit der Daten mit Gleichung (4.29).

Modellkonstante für das Kollabieren mit steigender Temperatur zunimmt, resultieren positive Aktivierungsenergien und Frequenzfaktoren. Die Datenpunkte unterhalb der LCST (eingeklammert), die aus der Quellkinetik berechnet werden, folgen jedoch dem Trend nicht. Die Abweichungen resultieren aus den Werten für $k_M^{A \rightarrow B}$ (siehe Gleichung (4.28)), die nicht auf das Nullniveau abfallen, sondern nur sehr klein werden. Unterhalb der LCST führen kleine Änderungen von $k_M^{A \rightarrow B}$ zu großen Lageänderungen der logarithmierten Daten. Hier wird jedoch bereits außerhalb der Messgenauigkeit des Experiments gearbeitet, denn der Quellgrad S fällt hier bereits unter den Bereich der Messauflösung von ± 0.005 ab. Aus diesem Grund werden diese Daten aus dem Fit herausgenommen.

Für das Quellen zeigt sich, dass die Datenpunkte über den gesamten Temperaturbereich durch eine Geradengleichung im Arrhenius-Plot beschrieben werden können. Die Fitparameter für beide Teilprozesse sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst. Es zeigt sich jedoch, dass negative Aktivierungsenergien und negative logarithmierte Frequenzfaktoren bestimmt werden. Dieses liegt im kinetischen Modell begründet, da die Modellkonstante für das Quellen mit abnehmender Temperatur zunimmt. Dieses Verhalten ist mit der klassischen Bedeutung der Arrhenius-Gleichung für chemische Reaktionen nicht zu erklären.

Tabelle 4.5: Zusammenfassung der Aktivierungsenergien und Frequenzfaktoren für das Quellen und Kollabieren aus dem Arrhenius-Plot aus Abbildung 4.30, der Probe P3 (65 nm).

	E_A [kJ/mol]	$\ln(A_M)$ [ln(1/ms)]	A_M [1/ms]
Kollabieren ($k_M^{A \rightarrow B}$)	249.8 ± 6.5	95.8 ± 2.5	$4.0 \cdot 10^{41}$
Quellen ($k_M^{B \rightarrow A}$)	-259.8 ± 9.3	-105.1 ± 3.7	$4.4 \cdot 10^{-45}$

Ein solches inverses Arrheniusverhalten wird in der Literatur oft bei zusammengesetzten Prozessen wie Vergleichgewichten oder bei der Faltung von Proteinen beobachtet. Auch bei dem Phasengleichgewicht von PNIPAAm handelt es sich um einen solchen Prozess, sodass negative thermokinetische Parameter für einen Teilprozess nicht untypisch sind.

Zuerst werden die Aktivierungsenergien diskutiert. Es zeigt sich, dass das Kollabieren und Quellen sehr ähnliche Werte von etwa 250 kJ/mol aufgrund der Symmetrie beider Schaltprozesse aufweist. Würden die ausgeklammerten Werte im Fit berücksichtigt werden, ergäbe sich für das Kollabieren eine deutlich kleinere Aktivierungsenergie. In der Literatur sind Arbeiten bekannt, die thermokinetische Parameter für PNIPAAm-Hydrogele angeben. Hier werden Aktivierungsenergien im Bereich von etwa 50–75 kJ/mol angegeben [236,237]. Die für die Polymerbürste bestimmten Aktivierungsenergien sind um das bis zu 4fache größer. In [237] konnte jedoch gezeigt werden, dass PNIPAAm-Hydrogele mit kleinem Porenvolumen eine größere Aktivierungsenergie aufweisen als jene mit einem großen Porenvolumen. Bei der hier untersuchten PNIPAAm-Bürste handelt es sich um ein ultrakompaktes System. Es ist somit zu erwarten, dass Polymerbürsten eine grundsätzlich höhere Aktivierungsenergie aufweisen sollten als Hydrogele.

Kritisch sind hingegen die berechneten Frequenzfaktoren von über 10^{40} /ms zu betrachten. Diese Werte sind im Vergleich zu typischen Frequenzfaktoren von klassischen chemischen Reaktionen von 10^{13} sehr hoch und es ist schwierig, diesen eine physikalische Bedeutung im Phasengleichgewicht von PNIPAAm beizumessen. Auch hier zeigt der Vergleich mit der Literatur aber, dass Faltungs- oder Denaturierungsprozesse von Proteinen, die mit einer klassischen Arrhenius-Kinetik analysiert werden, genau solche hohen Frequenzfaktoren aufweisen [238,239]. Bereits Eyring und Stearn zeigten im Jahr 1939, dass die thermokinetischen Parameter für die Denaturierung von Hämoglobin 10^{45} /s und 313 kJ/mol sowie von Eiweiß 10^{81} /s und 548 kJ/mol betragen [239].

Die Ergebnisse zeigen, dass mit den verwendeten Methoden und Modellen die Temperaturabhängigkeit des Schaltverhaltens von PNIPAAm-Bürsten untersucht werden kann und unterstreichen den besonderen Modellcharakter von PNIPAAm als Proteinmodell für die Beschreibung von Faltungs- und Denaturierungsprozessen.

4.3. Einfluss interner Parameter auf die Kinetik und Thermodynamik von PNIPAAm

In den ersten beiden Kapiteln wurde die Thermodynamik und Kinetik des Schaltprozesses von PNIPAAm-Bürsten in Wasser untersucht und verschiedene Möglichkeiten zur Auswertung gezeigt. In diesem Kapitel werden nun interne Parameter des Polymersystems variiert und deren Einfluss auf die Schaltkinetik und Thermodynamik diskutiert. Hierbei handelt es sich um Parameter, die bei unveränderten Umgebungsbedingungen in Wasser am Polymersystem untersucht werden.

Zunächst wird die Reversibilität des Schaltverhaltens und die Langzeitstabilität des Systems untersucht. Anschließend wird der Einfluss der Bürstenschichtdicke und des Polymerisationssystems betrachtet. Für die verwendeten Polymerisationssysteme wird jeweils der Einfluss der Pfropfdichte analysiert. Abschließend wird in diesem Kapitel der Einfluss mikro- und nanostrukturierter Polymerbürsten auf die Schaltkinetik diskutiert.

4.3.1. Schaltstabilität

In Kapitel 4.1.1 der Einführung konnte gezeigt werden, dass PNIPAAm über zwei Heiz- und Abkühlzyklen ein vollständig reversibles Schaltverhalten aufweist. In den ersten stroboskopischen Experimenten in Kapitel 4.2.1 wurde gezeigt, dass der Schaltprozess über 400 Zyklen stabil und reversibel abläuft und über diesen Zeitraum die intrinsische Schaltkinetik bestimmt werden kann.

Für die Entwicklung dauerhaft nutzbarer schaltbarer Bauteile auf Basis dieses Materials ist besonders die Frage nach der internen Stabilität des Schaltprozesses über viele Zyklen von Interesse. Die hier verwendete Lasermanipulationsmethode in Kombination mit der Möglichkeit eines gepulsten stroboskopischen Experiments bietet hierzu eine besondere Möglichkeit, die Langzeitstabilität des Schaltverhaltens der Polymerbürsten zu untersuchen.

Methodisch werden mit dem stroboskopischen Schema A (siehe Tabelle 3.5) insgesamt 180 000 Pulse gesetzt, jeweils mit einer Pulsdauer von 20 ms und dem nachfolgenden Leerlauf von 19.9 ms. Da die Dauer eines Zyklus in Echtzeit 16 s beträgt, resultiert eine Gesamtmeszeit von 3.1 Stunden. In verschiedenen Abständen wird jeweils ein Zyklus von 400 Bildern aufgenommen und die Schaltkinetik an diesem Zeitpunkt bestimmt. Die erste Aufnahme beginnt direkt bei $t = 0$ ms, d. h. es wird die Bildserie von 1–400 ausgewertet. Die nachfolgenden Aufnahmen beginnen bei 30 000, 60 000, 90 000, 180 000 Zyklen. Für das Experiment wird die Probe P3 mit einer Schichtdicke von 65 nm verwendet.

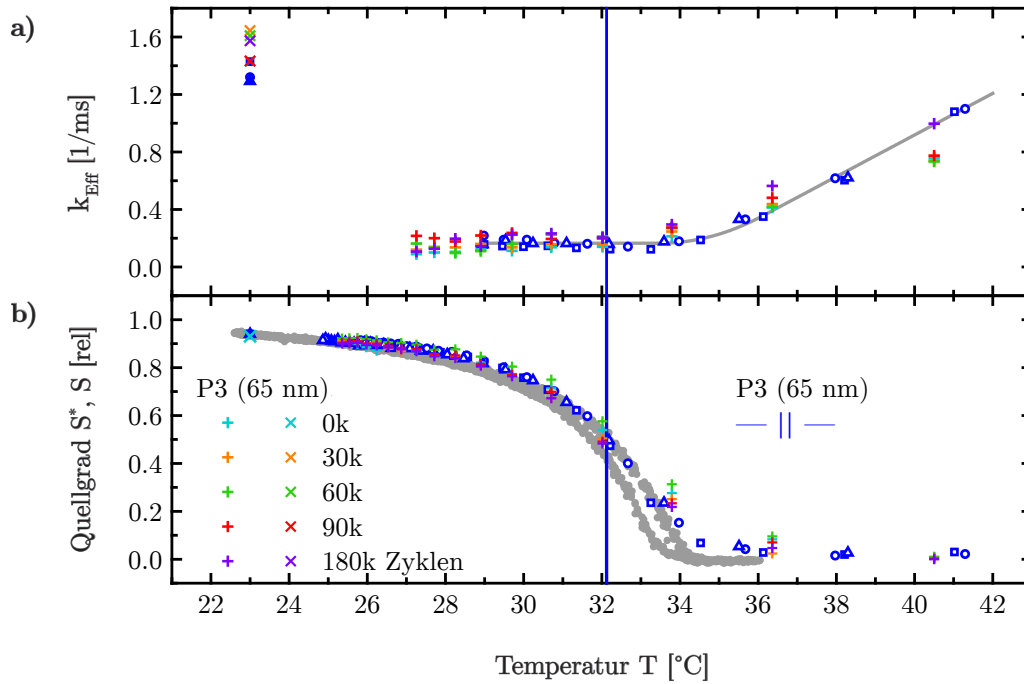


Abbildung 4.31: Langzeitstroboskopisches Laserexperiment an der Probe P3 (65 nm) für $P = 6.5 \text{ mW}$. a) Effektive Geschwindigkeitskonstanten für das Quellen $k_{\text{Eff}}^{\text{B} \rightarrow \text{A}}$ (+ Symb.) und das Kollabieren $k_{\text{Eff}}^{\text{A} \rightarrow \text{B}}$ (x Symb.). Grau unterlegt: Trendlinie durch die Daten. b) Korrigierter Quellgrad S_0^* bei Raumtemperatur (+ Symb.) und quasistationärer Quellgrad S_{∞}^* (x Symb.). Zusätzlich gezeigt ist die Referenzmessung P3 (65 nm) aus Abbildung 4.26 (blau). Grau unterlegt: Quellgradkurve $S(T)$ der Probe P1 (35 nm) aus dem stationären Heiz- und Kühlexperiment. Blaue vertikale Hilfslinie: LCST der Probe P1 (35 nm).

Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.31 zusammen mit der Referenzmessung für die Probe P3 (65 nm) aus Abbildung 4.26 gezeigt. Zur einfacheren Schreibweise wird die Zykluszahl durch den Faktor $k = 1000$ abgekürzt.

Zunächst soll auf die gute Reproduzierbarkeit des Experiments hingewiesen werden. Die effektiven Geschwindigkeitskonstanten und Quellgrade aus dem Startzyklus von 0k der Langzeitmessung der Probe P3 entsprechen in guter Näherung dem Kurvenverlauf der bereits diskutierten Referenzmessung von P3.

Die Kurvenverläufe für höhere Zyklen zeigen eindrucksvoll, dass die Schaltkinetik und Schaltthermodynamik der PNIPAAm-Bürste nicht durch die Anzahl der verwendeten Schaltschritte beeinflusst wird. Bis zu der untersuchten Gesamtzahl von 180k Zyklen schaltet die lokal manipulierte Stelle genau wie am Anfang des Experiments. Die statistische Unsicherheit der Daten liegt dabei innerhalb der experimentellen Messgenauigkeit. Die Ergebnisse zeigen, dass PNIPAAm eine hohe Reversibilität bzw. keine Ermüdungserscheinungen beim Schaltprozess aufweist.

4.3.2. Schichtdicke

Die Untersuchung des Einflusses der Schichtdicke auf die Schaltkinetik und Thermodynamik ist grundsätzlich problematisch. In Kapitel 4.1.1.2 wird hierzu gezeigt, dass der Quellgrad im Fall höherer Schichtdicken keine lineare Funktion des Messsignals mehr ist und somit die bisher eingeführten Auswertetechniken für die dickeren Polymerbürsten nicht eingesetzt werden können.

Die Untersuchungen erfolgen daher anhand der dünnen Proben P1 (35 nm) und P2 (50 nm) aus dem stationären Kühl- und Heizexperiment. Für diese Proben ist der Quellgrad eine lineare Funktion des Messsignals der Kamera. Die thermodynamischen Größen für P2 (50 nm) für Hin- und Rücklauf werden in Kapitel 4.1.1.5 eingeführt und diskutiert. In Abbildung 4.32a) sind die Quellgradkurven der Proben P1 und P2 aus Abbildung 4.4 über den gesamten Temperaturbereich gezeigt. In b) und c) sind die thermodynamischen Parameter als Funktion der Temperatur für beide Proben jeweils nur für den Hinlauf gegenüber gestellt.

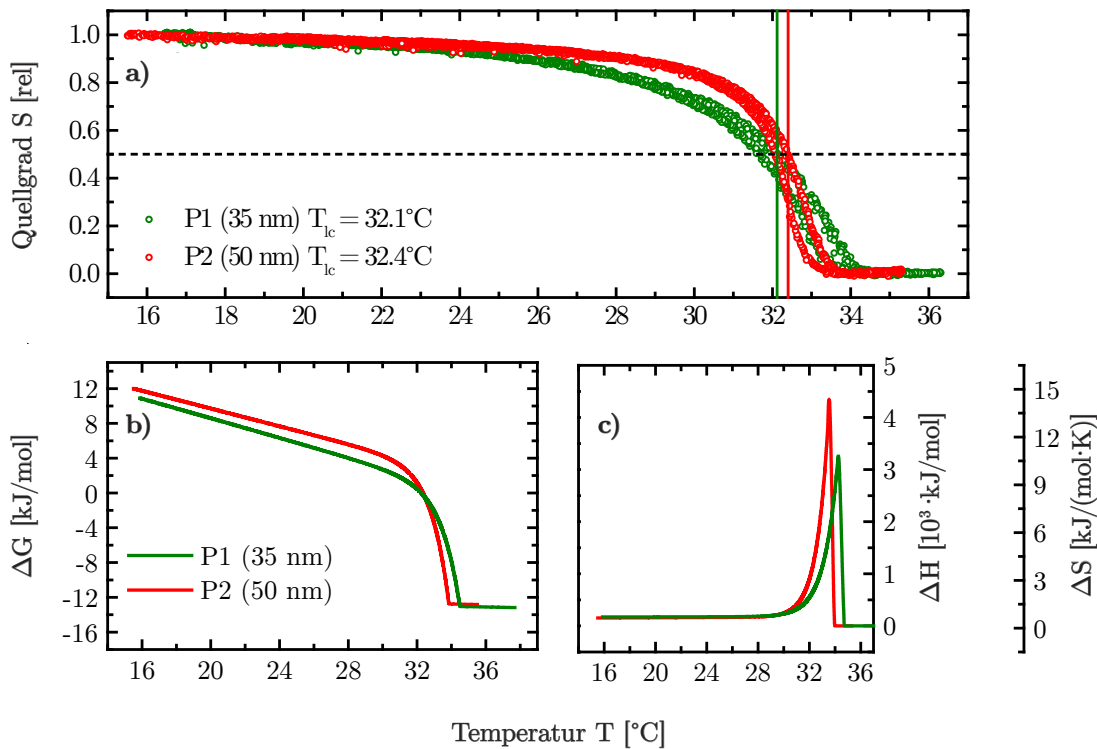


Abbildung 4.32: Thermodynamische Größen für den Phasenübergang von PNIPAAm in Wasser für die Probe P1 (35 nm) (grün) und P2 (50 nm) (rot). a) Quellgrad als Funktion der Temperatur aus dem stationären Heiz- und Kühlexperiment. Vertikale Hilfslinien: Markierung der LCST für den Hinlauf. b) Änderung der freien Enthalpie ΔG . c) Änderung der Schentalpie ΔH und Schaltentropie ΔS .

Tabelle 4.6: Ausgewählte thermodynamische Werte für den Phasenübergang von PNIPAAm in Wasser bei Raumtemperatur (23°C), LCST und bei 33°C für die Proben P1 (35 nm) und P2 (50 nm) aus Abbildung 4.32.

Probe	LCST [°C]	$\Delta G_{23^\circ\text{C}}$ [kJ/mol]	ΔG_{lc} [kJ/mol]	$\Delta G_{33^\circ\text{C}}$ [kJ/mol]
P1 (35 nm)	32.1	6.9 ± 0.2	0 ± 0.05	-2.1 ± 0.1
P2 (50 nm)	32.4	8.2 ± 0.4	0 ± 0.05	-3.5 ± 0.1

Probe	LCST [°C]	$\Delta H_{23^\circ\text{C}}$ [kJ/mol]	ΔH_{lc} [kJ/mol]	$\Delta H_{33^\circ\text{C}}$ [kJ/mol]
P1 (35 nm)	32.1	175.1 ± 14.4	596.5 ± 11.0	1124.9 ± 13.2
P2 (50 nm)	32.4	159.4 ± 22.0	1271.0 ± 14.4	2203.2 ± 28.4

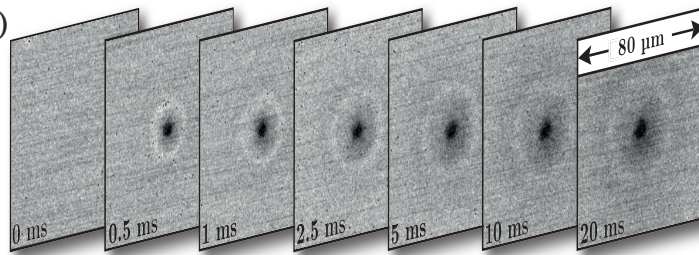
Probe	LCST [°C]	$\Delta S_{23^\circ\text{C}}$ [J/molK]	ΔS_{lc} [J/molK]	$\Delta S_{33^\circ\text{C}}$ [J/molK]
P1 (35 nm)	32.1	568.1 ± 40.9	1953.2 ± 22.6	3681.5 ± 24.0
P2 (50 nm)	32.4	512.3 ± 53.0	4160.4 ± 20.9	7208.0 ± 92.8

Ausgewählte thermodynamische Parameter aus den Diagrammen b) und c) bei den Temperaturen 23 °C und 33 °C sind ferner in Tabelle 4.6 zusammengefasst. Unterhalb der LCST sind die Parameter für ΔH und ΔS nahezu identisch und konstant. In Kapitel 4.1.1.5 wird dazu diskutiert, dass unterhalb der LCST erste Umordnungsprozesse stattfinden, durch welche der Quellgrad um etwa 5 % abnimmt. Im Vergleich der beiden Proben zeigt sich, dass die Schichtdicke der Polymerbürste im Bereich 35–50 nm keinen signifikanten Effekt auf die Prozesse hat. Oberhalb der LCST, steigen für beide Proben ΔH und ΔS deutlich an. Insgesamt sind die Parameter für P1 etwas kleiner. Das resultiert direkt daraus, dass die Steigung der Quellgradkurve $S(T)$ für diese Probe flacher verläuft, als jene für die Probe P2. Daraus ergeben sich bei gleicher Temperatur kleinere thermodynamische Parameter.

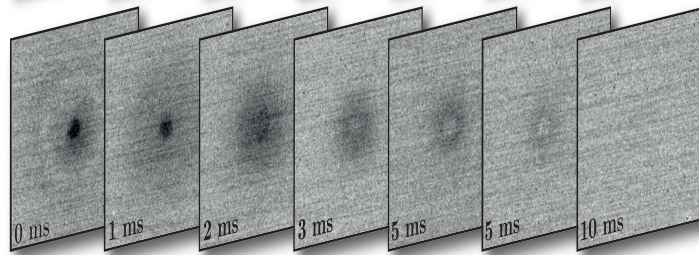
Diese Abhängigkeit wird bereits in kalorimetrischen Messungen von PNIPAAm-Lösungen diskutiert [229,241]. Hier wird gezeigt, dass kleinere Molmassen zu einem flacheren Phasenübergang führen. In [241] konnte gezeigt werden, dass ΔH am Phasenübergang eine lineare Funktion der Molmasse des Polymers ist. Mit der Abschätzung, dass die PNIPAAm-Ketten der Probe P1 eine Molmasse von 47.5 kg/mol und die der Probe P2 67.9 kg/mol aufweisen (siehe Kapitel 6.1.1), skaliert auch hier für PNIPAAm-Bürsten ΔH näherungsweise linear als Funktion der molaren Masse der Polymerkette. Für die Beobachtungen liefert das Kooperationsmodell von Tanaka einen Erklärungsansatz. Entlang einer langen Kette könnten mehr oder größere Knäuele durch den kooperativen Effekt der Wassermoleküle aufgebrochen werden als bei kürzeren Ketten.

b) P5 (135 nm)

Kollabieren

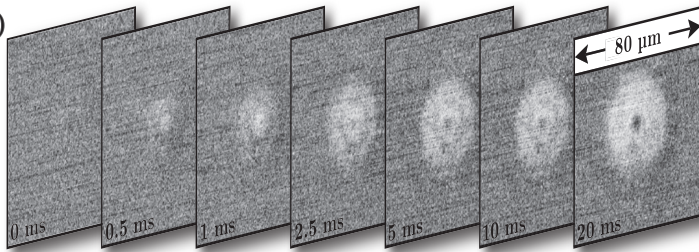


Quellen



c) P6 (190 nm)

Kollabieren



Quellen

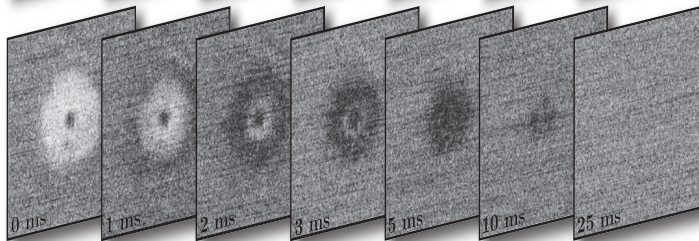


Abbildung 4.33: Weitere lichtmikroskopische Bildserien des zeitaufgelösten Schaltverhaltens der PNIPAAm-Bürste. b) Probe P5 (135 nm) und c) P6 (190 nm) unter Verwendung des stroboskopischen Schemas A (siehe Tabelle 3.5). Oben: Kollabieren der Bürste ($P = 6.5 \text{ mW}$). Unten: Quellen der Bürste. Für die Serie der Probe P3 (65 nm) in a) siehe Abbildung 4.21.

Der Einfluss der Schichtdicke auf die Schaltkinetik soll im Folgenden diskutiert werden. Hierzu wird die bereits ausführlich diskutierte Probe P3 (65 nm) sowie die dicksten Proben P5 (135 nm) und P6 (190 nm) verwendet. In diesem Fall tritt jedoch die Problematik auf, dass das Messsignal der Kamera keine lineare Funktion des Quellgrads ist. Zur Anschauung sind die stroboskopischen Bildserien für die Probe P5 und P6 in Abbildung 4.33 zusammengefasst.

Es zeigt sich, dass exakt das Schaltverhalten, das bereits global im Rahmen der stationären Kühl- und Heiz-Experimente beobachtet wird, nun mikroskopisch in der lasermanipulierten Schicht als Funktion der Zeit auftritt.

Für die Probe P5 konnte in Abbildung 4.4 gezeigt werden, dass das stationäre Messsignal bei etwa 29–30 °C vor dem eigentlichen Phasenübergang ein Maximum bei $\overline{Gw}^* = 1.4$ durchläuft. Dies entspricht in der stroboskopischen Bildserie in Abbildung 4.33b) dem äußeren hellen Ring der Schaltstruktur. Oberhalb der LCST fällt das Messsignal aus dem stationären Experiment auf $\overline{Gw}^* = 0$ ab. Das entspricht in der Bildserie dem dunklen Plateaubereich im Inneren der Schaltstruktur.

Im Fall der Probe P6 mit einer Schichtdicke von 190 nm wird in Abbildung 4.4 ein Wechsel des Signals von $\overline{Gw}^* = 0$ auf $\overline{Gw}^* = 1$ mit einem dazwischen liegendem Minimum bei $\overline{Gw}^* = -0.3$ beobachtet. In der stroboskopischen Bildserie in Abbildung 4.33c) entspricht $\overline{Gw}^* = 1$ der Bildung einer Schaltstruktur mit heller Verfärbung. Für das Quellen dieser

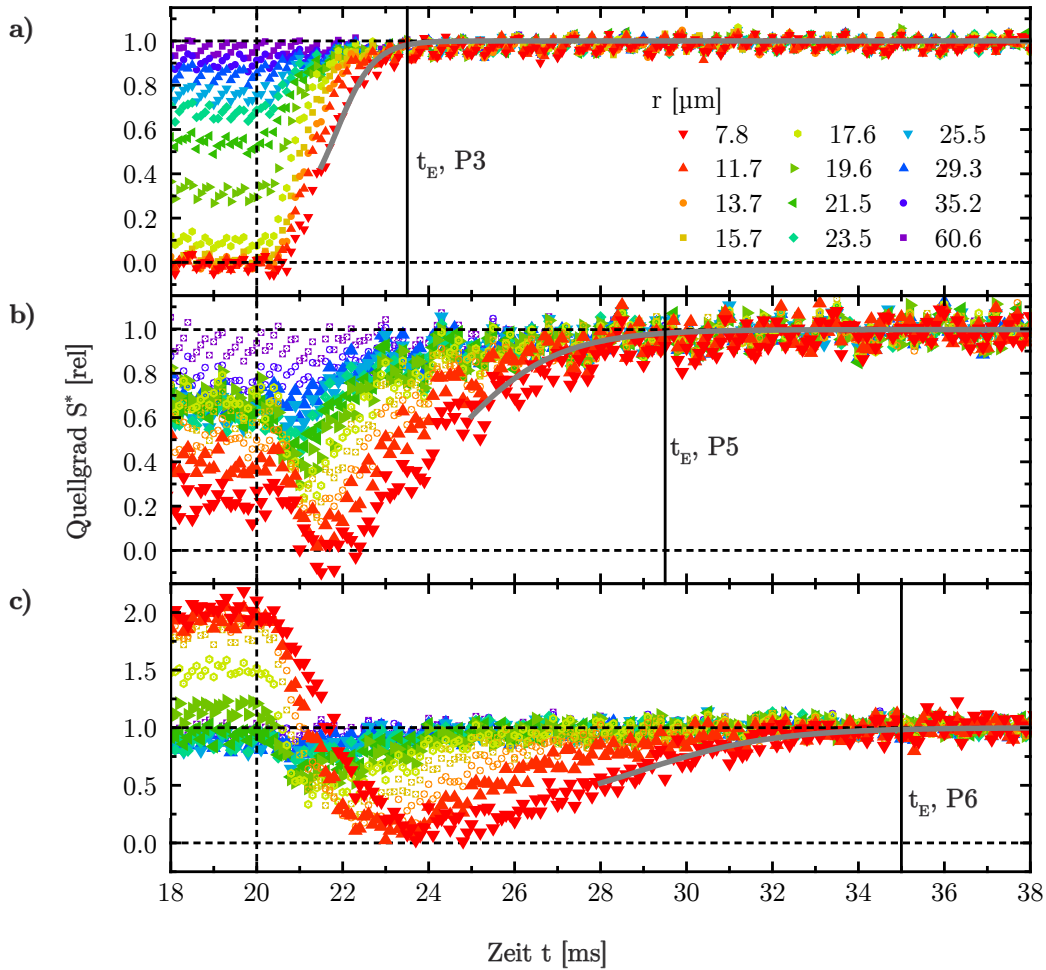


Abbildung 4.34: a) Änderung des Quellgrads S^* aus dem stroboskopischen Experiment des Quellprozesses als Funktion der Zeit für ausgewählte radiale Abstände zum Zentrum für die Bildserie der Probe P3 (65 nm), Abbildung 4.21a) sowie P5 (135 nm) und P6 (190 nm) aus Abbildung 4.33b) und c). Vertikale gestrichelte Hilfslinie: Markierung des Startpunkts des Quellprozesses. Vertikale durchgezogene Hilfslinie bei t_E : Markierung des Endpunkts des gesamten Quellprozesses bei $r = 7.8 \mu\text{m}$.

Bürste wird beobachtet, dass das System zunächst eine weiße Stufe und anschließend eine schwarze Stufe durchläuft, bevor der gequollene Zustand wieder erreicht wird. Diese schwarze Zwischenstufe entspricht dem Minimum bei $\overline{Gw^*} = -0.3$ aus dem stationären Experiment. Die Ergebnisse zeigen, dass die Bildserien aus dem gepulsten Experiment mit den Ergebnissen aus den stationären Kühl- und Heizexperimenten zusammenpassen und bestätigen noch einmal, dass das Messsignal der Kamera keine lineare Funktion des Quellgrads mehr ist. Für die Auswertung der Schaltkinetik wird daher keine Analyse der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten durchgeführt. Stattdessen kann aus den Bildserien untersucht werden, wie lange der Schaltprozess des Quellens als Funktion der Schichtdicke dauert, nachdem der Laserstrahl ausgeschaltet wird. Hierzu sind in Abbildung 4.34 die Änderungen des Quellgrads auf ausgewählten Radien beim Quellprozess für die drei Proben P3, P5 und P6 gezeigt.

Bei $t = 20$ ms wird der Laser ausgeschaltet und der Quellprozess beginnt. Aus dem Diagramm kann dann grafisch der Zeitpunkt ermittelt werden, an welchem der Quellgrad S^* aus den gezeigten Radien wieder auf das skalierte Ausgangsniveau $S^* = 1$ ansteigt. Dies entspricht dem Zeitpunkt, an dem der Schaltprozess vollständig beendet ist. Für jeden Radius innerhalb der Schaltstruktur resultiert die gleiche Endzeit t_E , da die Quellkinetik keine Funktion der Temperatur ist, sondern bei Raumtemperatur, also 23°C

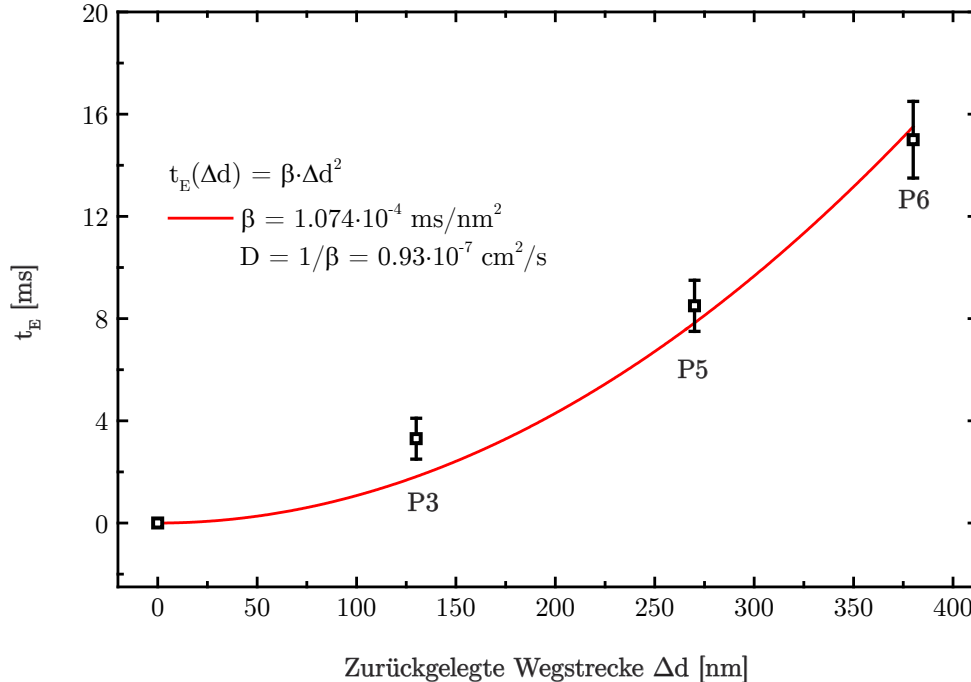


Abbildung 4.35: Endpunkte des gesamten Quellprozesses t_E aus Abbildung 4.34 der Proben P3 (65 nm), P5 (135 nm) und P6 (190 nm) als Funktion der Wegstrecke Δd , welche die Polymerbürste beim Schaltprozess zurücklegt. Rote Linie: Fit der Daten mit der Einstein-Smoluchowski-Gleichung und Berechnung des Diffusionskoeffizienten.

gemessen wird. Es zeigt sich, dass die dickeren Proben P5 und P6 im Vergleich zur dünnen Probe P3 mehr Zeit benötigen, bis der Quellprozess abgeschlossen ist. Grundsätzlich ist dieses Verhalten zu erwarten, da Polymerbürsten mit größerer Schichtdicke eine längere Wegstrecke beim Schaltprozess zurücklegen müssen.

Schwieriger ist es hingegen, daraus Rückschlüsse auf die Schaltgeschwindigkeit und den Diffusionskoeffizienten von PNIPAAm zu ziehen, da die Länge des Weges, der beim Schalten zurückgelegt wird, dem Experiment nicht entnommen werden kann.

Zur Vereinfachung wird daher angenommen, dass es sich bei den verwendeten PNIPAAm-Bürsten um ideale Bürsten nach dem Alexander-de Gennes-Modell handelt. In diesem Fall zeichnen sich die Bürstenregime durch rechteckige Segmentdichteprofile als Funktion der Höhe aus, sodass alle Proben das gleiche Quellverhältnis aufweisen. Aus Arbeiten [38,197] wird ein Quellverhältnis von $S_v = 3$ angenommen. Die Bürste P3 mit einer trockenen Schichtdicke $d = 65$ nm quillt in Wasser demnach auf $d = 195$ nm und die Wegstrecke beträgt somit $\Delta d = 130$ nm. Bei dieser Annahme wird der Restwassergehalt in der Bürste vernachlässigt. Für die Bürsten mit Schichtdicken von 135 und 190 nm resultieren dann $\Delta d = 270$ und $\Delta d = 380$ nm. Die ausgemessenen Endzeitpunkte t_E als Funktion der Wegstrecke für drei Proben sind in Abbildung 4.35 zusammengefasst.

Zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten werden die Datenpunkte durch eine Variante der Einstein-Smoluchowski-Gleichung angefitet. Diese unterscheidet sich zu der Variante für Hydrogele von Tanaka (Gleichung (2.21)) dadurch, dass hier das Quadrat der Wegstrecke verwendet wird. Aus dem inversen Öffnungsfaktor $1/\beta$ der Parabel folgt der Diffusionskoeffizient. Dieser beträgt $0.93 \cdot 10^{-7} \pm 0.05 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ und liegt in der selben Größenordnung wie der Literaturwert für Hydrogele von $3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ [110]. In dieser Arbeit kann somit erstmals der Diffusionskoeffizient für Polymerbürsten abgeschätzt werden.

4.3.3. Polymerisationssystem

Der Vergleich der Polymerisationssysteme erfolgt anhand der Proben P9a (68 nm) und P10a (70 nm). Hierbei handelt es sich um die Hauptproben der beiden Pfropfdichteserien P9 und P10 mit einer relativen Pfropfdichte von 100 %. Beide Proben weisen etwa die gleiche trockene Schichtdicke auf, werden jedoch mit den unterschiedlichen Polymerisationssystemen PM und ME hergestellt (siehe Tabelle 3.2, Kapitel 3.1.3). Für einen ersten Vergleich beider Systeme sind die stationären Schaltstrukturen auf beiden Proben bei einer konstanten Laserleistung von $P = 6.5 \text{ mW}$ sowie das entsprechende radiale Linienprofil in Abbildung 4.36 gezeigt.

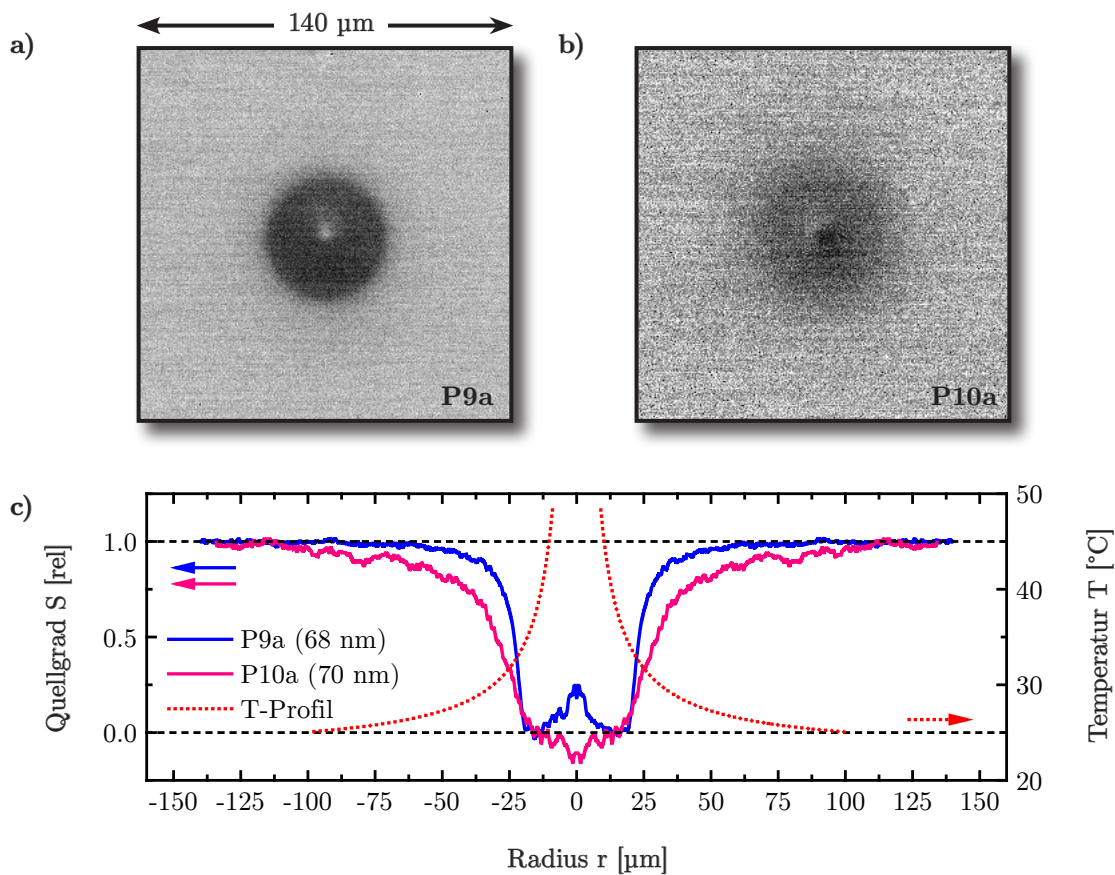


Abbildung 4.36: a) und b) Hintergrundkorrigierte lichtmikroskopische Aufnahme der stationären Schaltstrukturen für die Probe P9a (68 nm) und P10a (70 nm) bei $P = 6.5 \text{ mW}$. c) Radial gemittelte Linienprofile und Temperaturprofil bei $P = 6.5 \text{ mW}$.

Die Schaltstruktur der PNIPAAm-Bürste aus dem PM System zeigt das typische Bild, das bereits bei den Proben P1–P3 beschrieben wurde. Der Plateau- und der Umgebungsbereich sind durch einen scharfen Randbereich voneinander abgegrenzt und das Linienprofil im Bereich der LCST zeigt einen scharfen Übergang. Hier unterscheidet sich die

Schaltstruktur der PNIPAAm-Bürste aus dem ME System deutlich. Es wird ein diffuser und breiter Randbereich beobachtet bzw. ein verbreitertes Linienprofil. Diese Beobachtungen werden durch die Ergebnisse aus den stationären Heiz- und Kühlexperimenten beider Proben bestätigt. In Abbildung 4.37a) sind die Quellgradkurven $S(T)$ für beide Proben gezeigt.

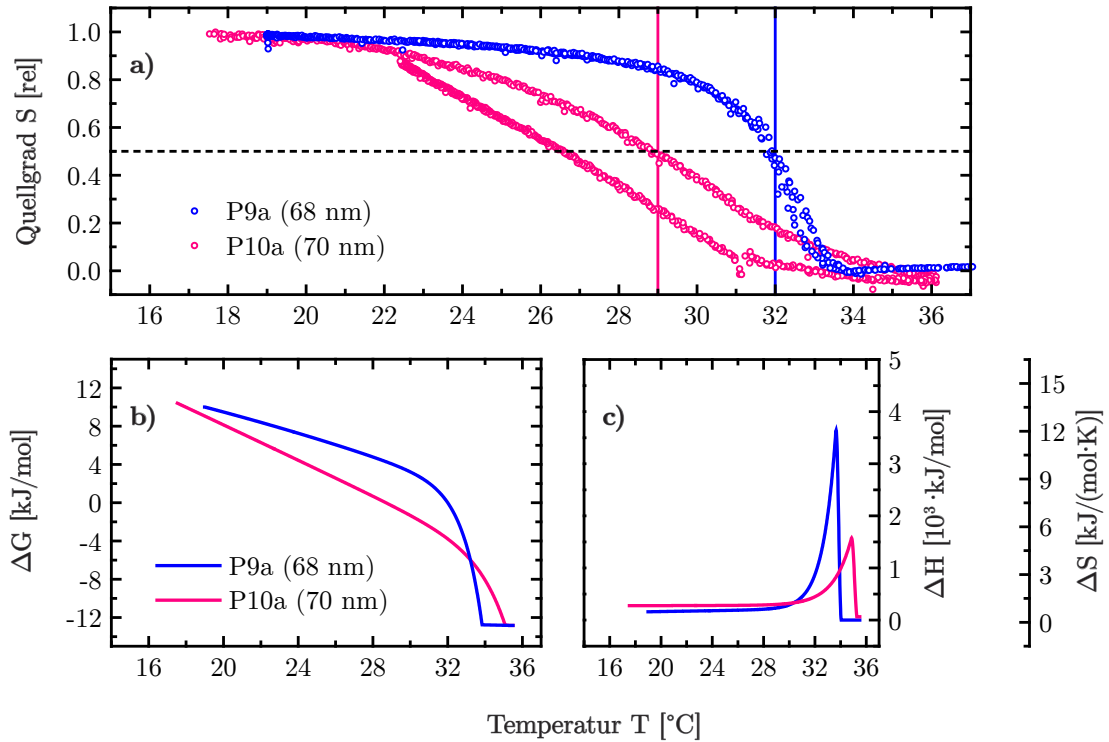


Abbildung 4.37: Thermodynamische Größen für den Phasenübergang von PNIPAAm für die Proben P9a (68 nm) und P10a (70 nm). a) Quellgrad als Funktion der Temperatur aus dem stationären Heiz- und Kühlexperiment. Vertikale Hilfslinien: Markierung der LCST für den Hinlauf. b) Änderung der freien Enthalpie ΔG . c) Änderung der Schaltenthalpie ΔH und Schaltentropie ΔS .

Die Probe P9a zeigt einen regulären Phasenübergang und auf halber Höhe wird eine LCST von 32 °C bestimmt. Im Gegensatz dazu zeigt die Probe P10a einen stark verbreiterten fast kontinuierlichen Phasenübergang über einen Temperaturbereich von 20–32 °C. Daraus resultiert auf halber Höhe eine LCST von 29 °C. Beide Kurven zeigen jedoch auch, dass der Phasenübergang unterhalb von 20 °C bzw. oberhalb von etwa 33 °C abgeschlossen ist. Die absolute Position der Kurven bleibt somit erhalten. Stattdessen unterscheiden sich die Quellgradkurven in ihrem Krümmungsverhalten.

Dies hat direkte Auswirkungen auf die thermodynamischen Parameter des Phasenübergangs. Hierzu sind in b) die Änderungen der freien Enthalpie ΔG und in c) die Änderung von Schaltenthalpie ΔH und Schaltentropie ΔS gezeigt. Unterhalb der LCST bis etwa

28 °C fällt der Quellgrad S für P10a steiler als der Quellgrad der Probe P9a. Dadurch fällt ΔG für P10a steiler als für P9a. Ebenfalls sind ΔH und ΔS für P10a in diesem Bereich größer. Im Bereich der LCST zwischen 32–33 °C setzt der steile Phasenübergang der Probe P9a ein, sodass die Krümmung der Quellgradkurve für P9a größer wird als für P10a. In b) zeigt sich dies durch den Schnittpunkt beider Kurven für ΔG . Da der Quellgrad S für P10a in diesem Bereich flacher verläuft, resultieren auch deutlich kleinere Enthalpie- bzw. Entropiepeaks.

Aus den Ergebnissen kann gefolgert werden, dass der Phasenübergang bei PNIPAAm-Bürsten, die mit dem ME-System hergestellt werden, keine abrupte Freisetzung des Wassers an einem bestimmten Punkt zeigt. Dies erschwert auch die Angabe einer LCST für dieses System. Vielmehr handelt es sich um einen kontinuierlichen Prozess, bei dem die Wassermoleküle gleichmäßig als Funktion der Temperatur freigesetzt werden. Nach dem Konzept von Tanaka folgt daraus, dass kooperative Hydratationseffekte vermutlich keine Rolle spielen, sondern der Bindungsbruch und die Freisetzung eines Wassermoleküls unabhängig von den anderen Wassermolekülen erfolgt.

Diese Beobachtungen können durch strukturelle Unterschiede in der PNIPAAm-Bürste erklärt werden, da beide Proben die gleiche Pfropfdichte und trockene Schichtdicke aufweisen. In Kapitel 2.3.4.1 wird dazu ausgeführt, dass das Bürstenwachstum mit dem ME-System langsamer und kontrollierter erfolgt. Für die Synthese dieser Bürsten werden deshalb auch bis zu zwei Stunden benötigt, um ähnlich trockene Schichtdicken herzustellen, die mit dem PM-System in fünf Minuten synthetisiert werden können. Aufgrund des kontrollierten Wachstums ist zu erwarten, dass die Bürste deutlich gleichmäßiger und homogener wächst, d. h. einen kleineren Polydispersitätsindex aufweist als eine PNIPAAm-Bürste, die mit dem PM-System hergestellt wird. In einer sehr dichten und homogenen Packung aus PNIPAAm-Bürsten ist zu vermuten, dass die Kooperativität zwischen zwei Wassermolekülen verloren geht, weil diese kaum noch eine Reorganisation der benachbarten Isopropylgruppen induzieren können und somit keinen direkten Freiraum für neue Wassermoleküle schaffen.

Neben dem Einfluss auf die thermodynamischen Parameter zeigen sich auch signifikante Unterschiede in Hinsicht auf die Schaltkinetik. In Abbildung 4.38. sind die effektiven Geschwindigkeitskonstanten für das Kollabieren $k_{\text{Eff}}^{\text{A} \rightarrow \text{B}}$ und das Quellen $k_{\text{Eff}}^{\text{B} \rightarrow \text{A}}$ für beide Proben als Funktion der Temperatur sowie die damit verknüpften quasistationären Quellgradkurven $S^*(T)$ gezeigt. Auch hier zeigt sich sehr gut, dass die Quellgradkurven $S^*(T)$ mit den Quellgradkurven $S(T)$ aus dem stationären Heiz- und Kühlexperiment nach Abbildung 4.36a) sehr gut übereinstimmen. Im direkten Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten zeigt sich, dass die Probe P10a deutlich langsamer schaltet als die Probe P9a. Hierbei handelt es sich um einen symmetrischen Effekt, da sowohl das Quellen $k_{\text{Eff}}^{\text{B} \rightarrow \text{A}}$ und das Kollabieren $k_{\text{Eff}}^{\text{A} \rightarrow \text{B}}$ langsamer sind. Im Fall für das Kollabieren werden für die Probe P9a analog zu der Probe P3 Geschwindigkeitskonstanten von bis zu 1.5/ms erreicht. Im Fall der Probe P10a sind es maximal 0.3/ms. Auch für das Quellen sinken die Geschwindig-

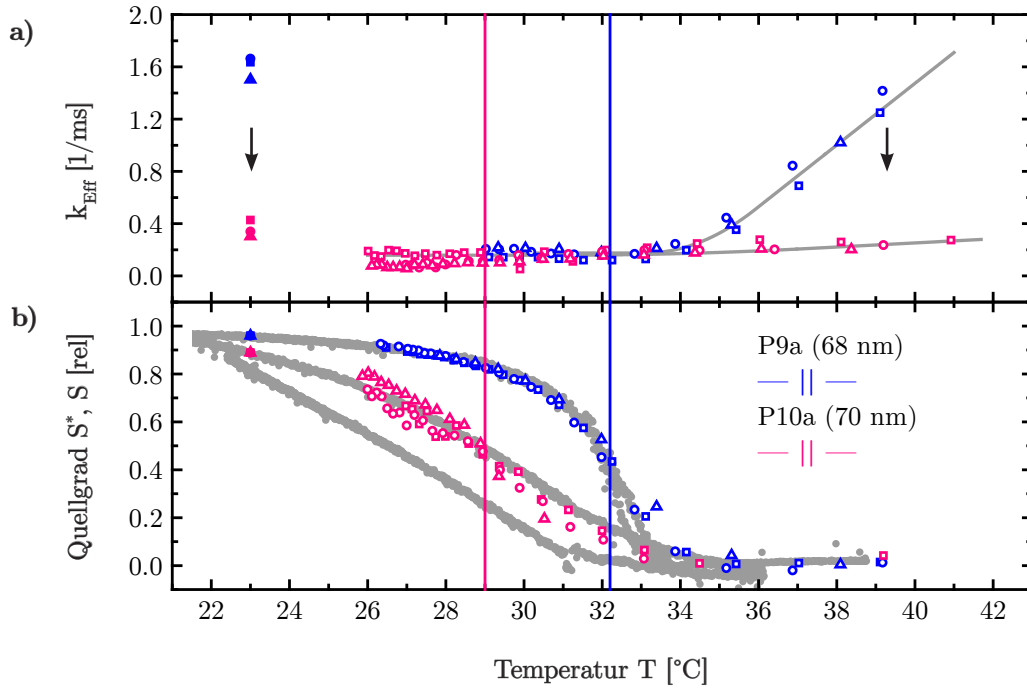


Abbildung 4.38: Stroboskopisches Lasereperiment an den Proben P9a (68 nm) und P10a (70 nm). $P = 6.5$ mW (Quadrate), 5.5 mW (Kreise) und 4.4 mW (Dreiecke). a) Effektive Geschwindigkeitskonstanten für das Quellen $k_{\text{Eff}}^{\text{B} \rightarrow \text{A}}$ (gefüllte Symb.) und Kollabieren $k_{\text{Eff}}^{\text{A} \rightarrow \text{B}}$ (leere Symb.). Grau unterlegt: Trendlinie durch die Daten. b) Korrigierter Quellgrad S_0^* bei Raumtemperatur (gefüllte Symb.) und quasistationärer Quellgrad S_{∞}^* (leere Symb.). Grau unterlegt: Quellgradkurven $S(T)$ aus Abbildung 4.37a) aus dem stationären Heiz- und Kühleperiment. Vertikale Hilfslinien: Markierung der LCST im Hinlauf.

keitskonstanten von etwa 1.6/ms auf 0.3/ms. Im Allgemeinen lässt sich somit festhalten, dass die Probe P10a aus dem ME-System fast eine Größenordnung langsamer schaltet, als die Probe P9a, die mit dem PM-System hergestellt wird.

Diese Beobachtungen können analog zur vorherigen Diskussion mit dem strukturellen Aufbau der PNIPAAm-Bürsten erklärt werden. Im Fall der PNIPAAm-Bürste, die mit dem ME-System hergestellt werden, liegt vermutlich eine dichte und homogene Packung aus PNIPAAm-Ketten vor. Es ist anzunehmen, dass diese dadurch deutlich größere Diffusionsbarrieren aufweisen als PNIPAAm-Bürsten, die bei einem weniger kontrolliertem und schnellem Wachstum hergestellt werden. Größere Diffusionsbarrieren führen dazu, dass der Prozess langsamer abläuft und durch kleinere Diffusionskoeffizienten charakterisiert ist. Offensichtlich sind diese Diffusionsbarrieren für den Quell- und Schrumpfprozess für die PNIPAAm-Bürste aus dem ME-System sehr groß, da beide Prozesse langsam ablaufen. Dies bedeutet, dass sowohl die Diffusion von Polymerketten in das Wasser hinein, als auch aus diesem wieder heraus gehemmt wird.

4.3.4. Pfropfdichte

Im vorherigen Kapitel wurden die Proben P9a und P10a aus beiden Pfropfdichteserien mit einer relativen Pfropfdichte von 100 % diskutiert. In diesem Kapitel werden alle Proben aus beiden Pfropfdichteserien diskutiert, d. h. aus dem PE-System die Proben P9a–P9c sowie aus dem ME-System die Proben P10a–P10c. Innerhalb der Pfropfdichteserie wird die Pfropfdichte von 100 % (I) auf 50 % (II) und 10 % (III) reduziert. Die experimentelle Überprüfung, dass die theoretisch vorgegebenen Pfropfdichten durch entsprechende Gemische aus ATRP-aktiven und inaktiven Molekülen tatsächlich eingestellt werden kann, erfolgt mittels XPS (siehe Anhang 6.1.3). Auch die Überprüfung der trockenen Schichtdicke als Funktion der Pfropfdichte nach dem Alexander-de Gennes-Modell erfolgt in Anhang 6.1.2. In Abbildung 4.39a) sind die lichtmikroskopischen Aufnahmen der stationären Schaltstrukturen für alle Proben aus beiden Pfropfdichteserien bei

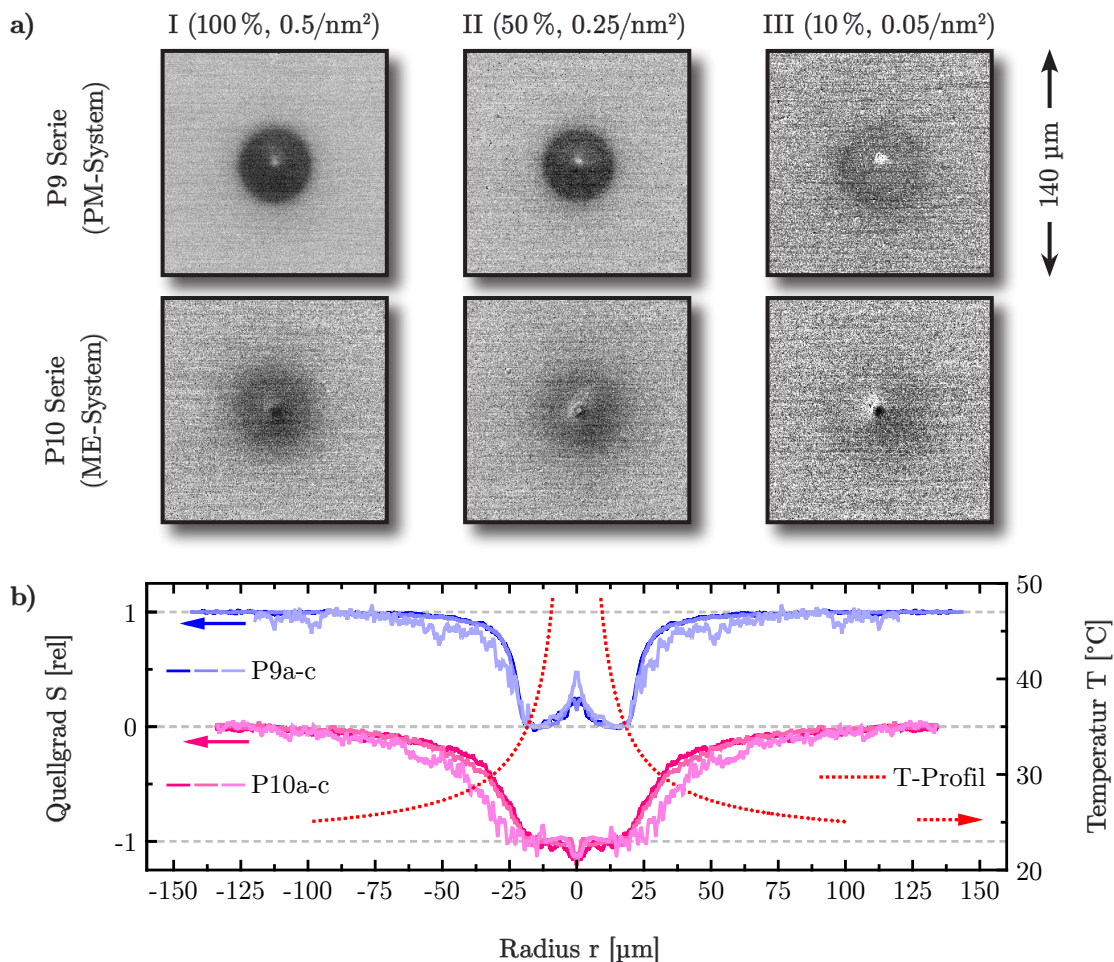


Abbildung 4.39: a) Hintergrundkorrigierte lichtmikroskopische Aufnahmen der stationären Schaltstrukturen aus den Pfropfdichteserien P9a–c (oben) und P10a–c (unten) bei $P = 6.5$ mW. Die Pfropfdichte ist relativ und absolut angegeben. b) Radial gemittelte Linienprofile der Aufnahmen aus a) und Temperaturprofil bei $P = 6.5$ mW.

$P = 6.5 \text{ mW}$ gezeigt sowie in b) die entsprechenden radial gemittelten Linienprofile für diese Aufnahmen. Zwei Parameter können hier als Funktion der Pfropfdichte für beide Systeme diskutiert werden.

Zum einen nimmt der Kontrast der Schaltstrukturen unabhängig vom verwendeten Polymerisationssystem ab, wenn die Pfropfdichte von 100 % auf 10 % reduziert wird. Der Kontrastunterschied zwischen 100 % und 50 % ist kleiner, als zwischen 50 % und 10 %. Die Schaltstrukturen der Polymerbürsten mit einer Pfropfdichte von 10 % können nur schwer vom Hintergrund getrennt werden. Das Signal-Rausch-Verhältnis der Aufnahme von P9c beträgt etwa 1.5:1 (im Vergleich P9a: 8:1 und P9b: 7:1). Durch die radiale Mittelung wird die Profilinformation aus der Schaltstruktur jedoch insgesamt gut extrahiert. Das Signal-Rausch-Verhältnis beträgt nach der Mittelung 5:1 (im Vergleich P9a: bis zu 50:1).

Zum anderen soll die Größe der Schaltstrukturen diskutiert werden. Alle Schaltstrukturen werden dazu bei gleicher Laserleistung aufgenommen. Trotzdem zeigt sich, dass die Schaltstruktur der PNIPAAm-Bürsten mit 10 % Pfropfdichte eine leichte Verbreiterung der Schaltstruktur von etwa 10 % aufweist. Zwischen 50 und 100 % sind keine signifikanten Unterschiede in der Größe zu beobachten. Für das ME-System wird diese Verbreiterung des Phasenübergangs auch deutlich bei den Quellgradkurven $S(T)$ aus den stationären Heiz- und Kühlexperimenten (siehe Abbildung 4.41) beobachtet. Eine Verbreiterung der Quellgradkurven im Fall des PM-Systems (siehe Abbildung 4.40) ist im Gegensatz dazu schwer zu erkennen. Innerhalb der Fehlertoleranzen liegen die drei Quellgradkurven für die Pfropfdichten a–c übereinander.

In der Literatur wird der Einfluss der Pfropfdichte auf das Quellverhältnis ober- und unterhalb der LCST von PNIPAAm-Bürsten für das PM-System diskutiert. Vereinzelte Arbeiten beschäftigen sich auch mit der Untersuchung von Quellgradkurven als Funktion der Temperatur. Friebe und Ulbricht zeigen, dass das Quellverhältnis der Polymerbürste zunimmt, wenn die Pfropfdichte erniedrigt wird und berichten über eine Zunahme des Quellverhältnisses von $S_v = 3$ auf bis zu 15 für das PM-System und von 2 auf bis zu 5 für das ME-System, wenn die Initiatorkonzentration auf unter 10 Mol% abgesenkt wird [38,197]. Analoge Beobachtungen für das PM-System erfolgten auch von Bureau et al. [240]. Hier zeigte sich für Bürsten mit einem sehr hohen Molekulargewicht von 470 kg/mol, dass das Quellverhältnis von $S_v = 3$ auf 7 steigt, wenn die Pfropfdichte von $0.42/\text{nm}^2$ auf $0.02/\text{nm}^2$ reduziert wird. Insbesondere zeigte sich keine Verbreiterung der Quellgradkurven, analog wie es auch in dieser Arbeit für das PM-System beobachtet wird. Die Arbeiten von Leckband et al. zeigen auch, dass Polymerbürsten aus dem PM-System mit niedrigen Molekulargewichten im Bereich von 60–75 kg/mol bei Pfropfdichten von $0.02/\text{nm}^2$ nicht mehr Schalten [192]. Stamm und Uhlmann berichten jedoch für Polymerbürsten mit 47 kg/mol, die mit einem grafting-to Ansatz hergestellt werden, dass sich der Phasenübergang verbreitert und flacher wird, wenn die Pfropfdichte von 0.33 auf $0.04/\text{nm}^2$ reduziert wird [242]. Dies deckt sich mit den Beobachtungen, die für Polymerbürsten aus dem ME-System in dieser Arbeit gemacht werden.

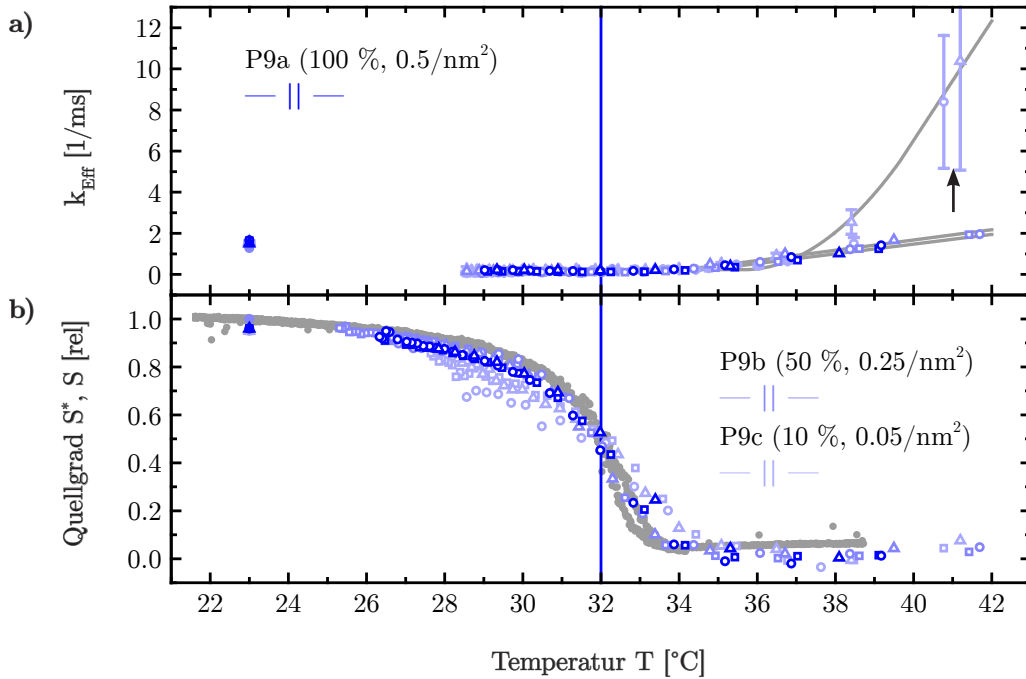


Abbildung 4.40: Stroboskopisches Lasereperiment an der Ppropfdichteserie P9 (Proben a–c) bei $P = 6.5 \text{ mW}$ (Quadrate), 5.5 mW (Kreise) und 4.4 mW (Dreiecke). a) Effektive Geschwindigkeitskonstanten für das Quellen $k_{\text{Eff}}^{\text{B} \rightarrow \text{A}}$ (gefüllte Symb.) und Kollabieren $k_{\text{Eff}}^{\text{A} \rightarrow \text{B}}$ (leere Symb.). Grau unterlegt: Trendlinien durch die Daten. b) Korrigierter Quellgrad S_0^* bei Raumtemperatur (gefüllte Symb.) und quasistationärer Quellgrad S_{∞}^* (leere Symb.). Grau unterlegt: Quellgradkurven $S(T)$ von P9a aus dem stationären Heiz- und Kühlexperiment. Blaue Vertikale: LCST der Probe für P9a im Hinlauf.

Im Gegensatz zu allen bisherigen Untersuchungen können in dieser Arbeit erstmals Ergebnisse zur Schaltkinetik als Funktion der Ppropfdichte gezeigt werden. In Abbildung 4.40a) sind hierzu die effektiven Geschwindigkeitskonstanten für das Kollabieren $k_{\text{Eff}}^{\text{A} \rightarrow \text{B}}$ und das Quellen $k_{\text{Eff}}^{\text{B} \rightarrow \text{A}}$ als Funktion der Temperatur für die drei Proben P9a–c aus dem PM-System gezeigt. Für das temperaturabhängige Kollabieren zeigt sich ein Geschwindigkeitszuwachs um fast eine Größenordnung, wenn die Ppropfdichte von 100 auf 10 % reduziert wird. Der Unterschied zwischen 100 % und 50 % hingegen ist sehr klein und liegt innerhalb der Fehlertoleranzen für den Fit und die Temperatur. Es handelt sich hierbei um einen asymmetrischen Effekt, denn die Geschwindigkeitskonstante für das Quellen $k_{\text{Eff}}^{\text{B} \rightarrow \text{A}}$ wird nicht durch die Reduktion der Ppropfdichte beeinflusst. Aufgrund der sehr hohen Schaltgeschwindigkeiten für das Kollabieren der Probe P9c mit 10 % Ppropfdichte, ist das Anfitten der Kurven zunehmend ungenauer. Hieraus resultieren große Fehler zwischen $40\text{--}44^{\circ}\text{C}$. Zur Überprüfung der beobachteten Effekte wird auch die Schaltkinetik für das grundsätzlich langsamer schaltende ME-System am Beispiel der Ppropfdichteserie P10a–c untersucht (siehe Abbildung 4.41). Auch hier zeigt sich ein analoges Verhalten. Wird die Ppropfdichte von 100 % auf 10 % abgesenkt, steigen die Geschwindigkeitskonstanten für das

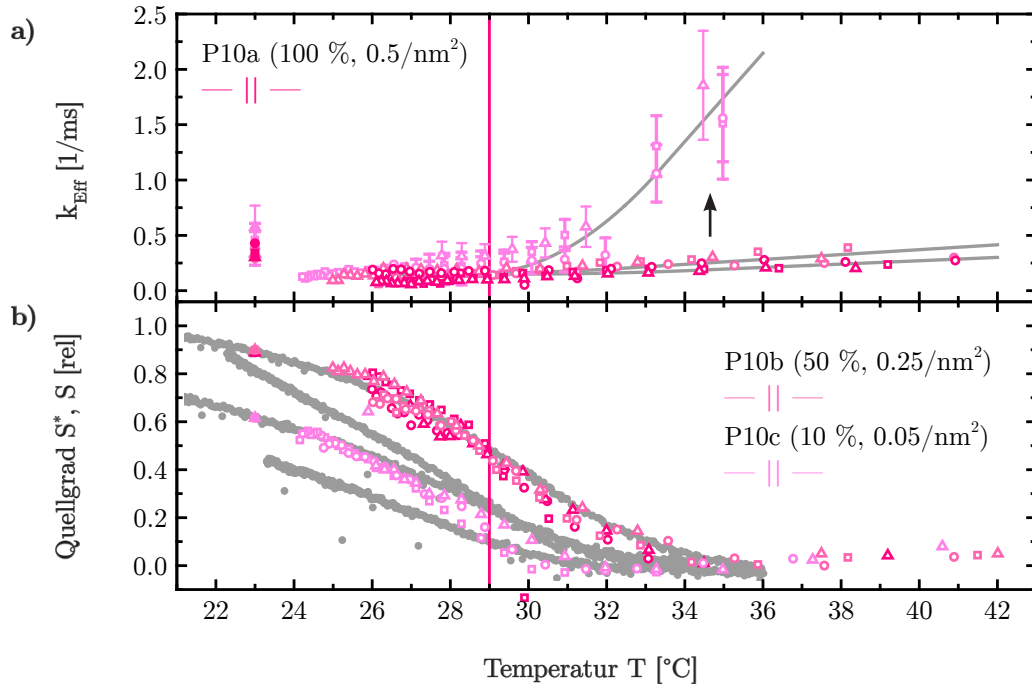


Abbildung 4.41: Stroboskopisches Laserexperiment an der Pfropfdichteserie P10 (Proben a–c) bei $P = 6.5$ mW (Quadrate), 5.5 mW (Kreise) und 4.4 mW (Dreiecke). a) Effektive Geschwindigkeitskonstanten für das Quellen $k_{\text{eff}}^{\text{B} \rightarrow \text{A}}$ (gefüllte Symb.) und Kollabieren $k_{\text{eff}}^{\text{A} \rightarrow \text{B}}$ (leere Symb.). Grau unterlegt: Trendlinie durch die Daten. b) Korrigierter Quellgrad S_0^* bei Raumtemperatur (gefüllte Symb.) und quasistationärer Quellgrad S_∞^* (leere Symb.). Grau unterlegt: Quellgradkurven $S(T)$ von P10a und P10c aus dem stationären Heiz- und Kühlexperiment. Blaue Vertikale: LCST der Probe für P10a im Hinlauf.

Kollabieren um fast eine Größenordnung. Die Probe P10c mit einer Pfropfdichte von 10 % schaltet dann ähnlich schnell wie die Proben P9a oder P3 aus dem PM-System mit 100 % Pfropfdichte.

Insgesamt kann erstmals gezeigt werden, dass das Absenken der Pfropfdichte einen starken Einfluss auf die Schaltkinetik des Schrumpfprozesses von PNIPAAm-Bürsten hat. Dabei muss die Pfropfdichte auf mindestens 10 % reduziert werden, um einen signifikanten Effekt zu beobachten. Bei einer Halbierung auf 50 % wird hingegen kein Geschwindigkeitszuwachs beobachtet. Durch das Absenken der Pfropfdichte sollten die Diffusionsbarrieren abgesenkt werden, da den Polymerbürsten mehr Platz bei der Diffusion ins Wasser zur Verfügung steht. Es bleibt jedoch ungeklärt, weshalb ein asymmetrisches Verhalten auftritt und der umgekehrte Prozess des Quellens weiterhin kinetisch gehemmt ist.

4.3.5. Mikrostrukturen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zur Präparation mikrostrukturierter PNIPAAm-Bürsten auf dem verwendeten Glas/Titan/Silicium-Substrat gezeigt sowie der Einfluss dieses internen Parameters auf die Schaltkinetik diskutiert.

Die hier diskutierten Mikrostrukturen werden auf der Probe P11 mit einer trockenen Schichtdicke von 45 nm mit dem PM-System hergestellt. Die Diskussion beschränkt sich jedoch auf die Blöcke mit Linienabständen von 5 und 2 μm , die mit einem Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm und einer Leistung von 5 mW hergestellt werden. Entsprechende Parametervariationen haben gezeigt, dass mit dieser Leistung kleinstmögliche Strukturgrößen erzielt werden können. Im Gegensatz dazu wird kein signifikanter Unterschied bei der Wahl der Laserwellenlänge beobachtet. Auch mit dem UV-Lasersystem mit einer Wellenlänge von 355 nm werden ähnliche Ergebnisse erzielt.

In Abbildung 4.42b) sind lichtmikroskopische Aufnahmen mittels DIC (Differentieller Interferenzkontrast) dieser beiden Blöcke sowie in Abbildung 4.42c) jeweils ein 10 μm AFM-Linienprofil gezeigt. Die erreichte Grabenbreite beträgt etwa 1 μm . Im Fall des Blocks mit einem Linienabstand von 5 μm resultieren daraus trockene PNIPAAm-Stege mit einer Breite von etwa 3 μm . Im Block mit 2 μm Linienabstand sind die Breiten von PNIPAAm-Stege und Gräben bereits identisch. Eine weitere Verkleinerung des Linienabstandes auf 1 μm und 0.5 μm führt dazu, dass die Linien so weit beieinander liegen, dass keine Stege mehr vorhanden sind, auf denen PNIPAAm gepfropft werden konnte.

Die Ergebnisse zur Strukturierung zeigen, dass keine Mikrostrukturen unterhalb von 1 μm hergestellt werden können. Grundsätzlich bieten Laserverfahren die Möglichkeit auch deutlich kleinere PNIPAAm-Strukturen zu erzeugen. Hartmann et al. zeigen beispielsweise die Herstellung von PNIPAAm-Domänen mit Strukturgrößen bis in den sub-100 nm Bereich [203]. Allerdings erfolgt die Präparation auf einer einkristallinen Silicium(100)-Oberfläche unter Verwendung der organischen Monoschicht ODS, hergestellt aus dem Präkursormolekül OTS (Octadecyltrichlorsilan). Aufgrund der hohen Aktivierungsenergie von 470 kJ/mol für die photothermische Pyrolyse von ODS und der Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von Silicium ist für diese Monoschichten bekannt, dass Strukturgrößen auch unterhalb der Wellenlänge des verwendeten Laserlichts möglich sind. Das System zeigt eine starke nicht lineare Abhängigkeit zwischen der Geschwindigkeitskonstanten für die Zersetzung und der Temperatur [176]. Diese Effekte treten bei der Pyrolyse von APS auf dem Schichtsystem Glas/Titan/Silicium nicht auf, sodass für dieses System laterale Strukturgrößen unterhalb der Wellenlänge des Laserlichts nicht zu erwarten sind. APS ist beispielsweise leichter photothermisch zu pyrolysieren, da dieses eine schwächer gebundene Monoschicht ausbildet.

In Abbildung 4.42a) sind lichtmikroskopische Aufnahmen der entsprechenden stationären Schaltstrukturen gezeigt, die auf beiden Blöcken mit einer Laserleistung von $P = 6.5$ mW erzeugt werden. Für den Block mit 5 μm Linienabstand wird beobachtet, dass die resul-

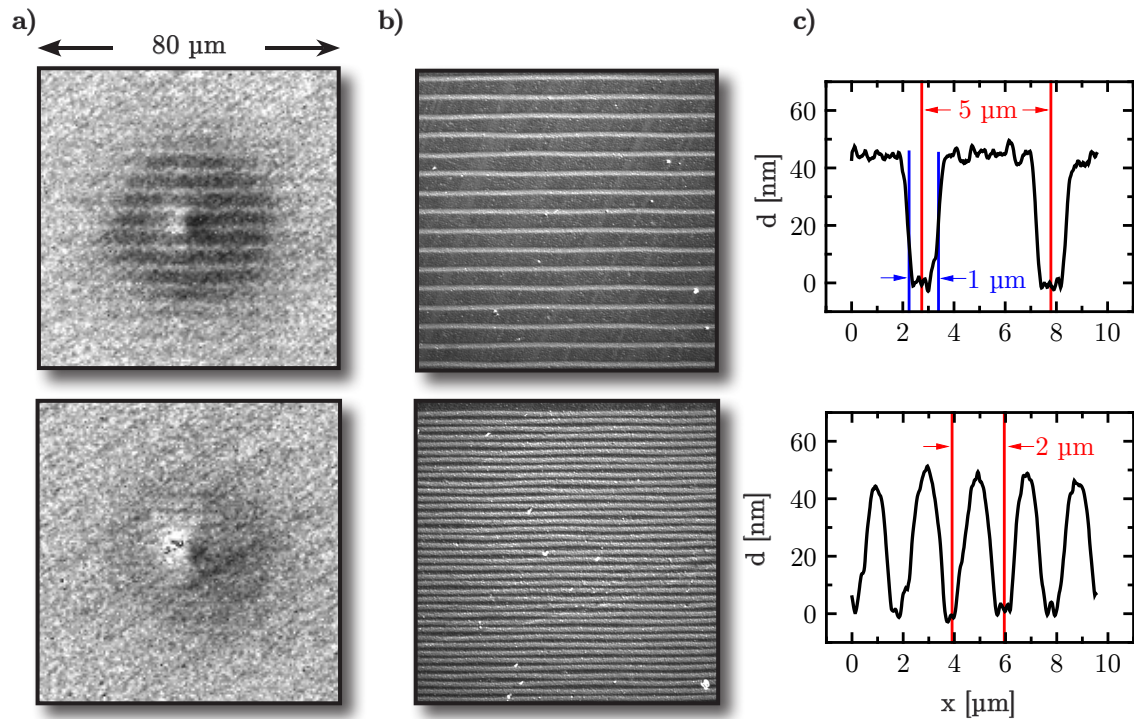


Abbildung 4.42: a) Hintergrundkorrigierte lichtmikroskopische Aufnahme der stationären Schaltstrukturen der Probe P11 auf zwei mikrostrukturierten PNIPAAm-Arealen, Manipulationsleistung: 6.5 mW. Oben: Block mit 5 µm Linienabstand. Unten: Block mit 2 µm Linienabstand. Strukturierungsleistung: 6 mW bei 532 nm. b) Lichtmikroskopische Aufnahme mittels DIC der trockenen Blöcke. c) AFM-Linienprofile der trockenen Blöcke.

tierende Schaltstruktur durch die Gräben unterbrochen ist, in welchen kein PNIPAAm aufgepfropft ist. In dieser Aufnahme ist nur das Signal der PNIPAAm-Bürste dargestellt. Die Linienstruktur selber wird durch den Hintergrundabzug heraus gerechnet. Daher ist der Umgebungsbereich in dieser Darstellung strukturfrei. Auch auf dem Block mit 2 µm Linienabstand wird eine analoge Schaltstruktur beobachtet. Hier zeigt sich jedoch ein unerwünschter Nebeneffekt der Mikrostrukturierung. Durch die Verringerung des Linienabstandes wird an der Oberfläche weniger PNIPAAm aufgepfropft. Dadurch nimmt der Kontrast in der Schaltstruktur ab. Ähnlich wie bei der Reduzierung der Pfropfdichte beträgt das Signal-Rausch-Verhältnis etwa 2:1. Es zeigt sich, dass entsprechende Mikrostrukturen keinen Einfluss auf die radiale Größe der Schaltstruktur haben. Die beobachteten Radien sind ähnlich groß wie im Fall einer Schaltstruktur, die auf einer unstrukturierten Stelle auf dieser Probe erzeugt wird.

In Abbildung 4.43 ist das Ergebnis eines stroboskopischen Experiments am Beispiel des Blocks mit 5 µm Linienabstand gezeigt. Die Beobachtungen im Fall des 2 µm Blocks sind ähnlich. Es zeigt sich, dass der Prozess des Kollabierens und des Quellens als Funktion

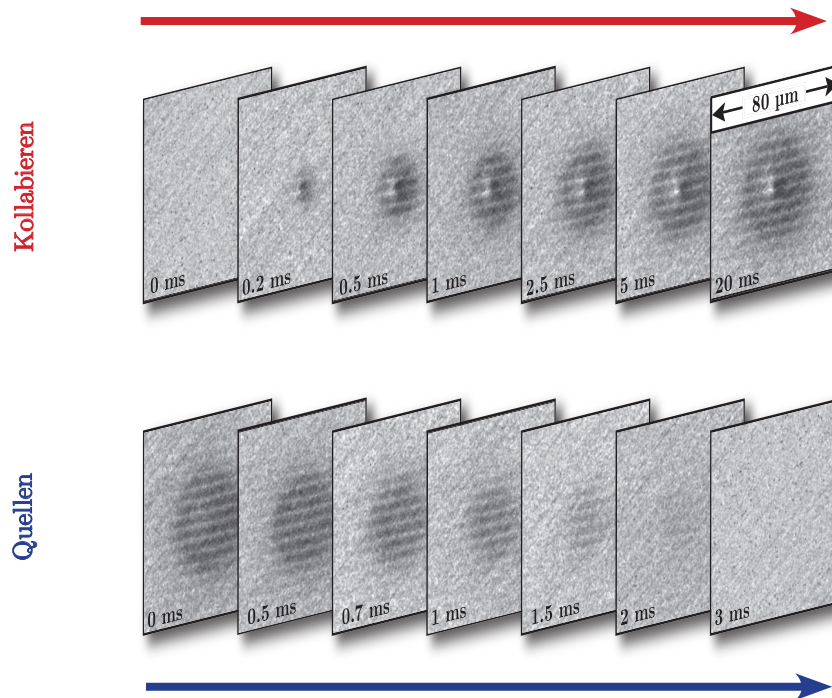


Abbildung 4.43: Lichtmikroskopische Bildserie des zeitaufgelösten Schaltverhaltens der PNIPAAm-Bürste P11 (45 nm), $P = 6.5 \text{ mW}$ auf dem Block mit $5 \mu\text{m}$ Linienabstand (strukturiert mit 6 mW bei 532 nm). Oben: Kollabieren der Bürste. Unten: Quellen der Bürste.

der Zeit durch keine Vorzugsrichtung gekennzeichnet ist, sondern ein konzentrisches radiales Wachstum und Abklingen der Schaltstruktur beobachtet wird.

Insgesamt wird weder ein Einfluss auf thermodynamische Parameter des Schaltprozesses, noch auf die Schaltkinetik beobachtet. Dieses Ergebnis ist darauf zurückzuführen, dass das Verhältnis von Bürstenbreite und -höhe innerhalb der Mikrostrukturen insgesamt zu groß ist. Hartmann et al. konnten durch eine einfache geometrische Betrachtungen zeigen, dass eine Relaxation der Ketten in die Gräben nur dann einen Einfluss auf die gesamte Schichtdicke der Polymerbürste hat, wenn das Verhältnis aus Breite und Höhe der Bürste unterhalb von 5 liegt. Im Fall der hier untersuchten PNIPAAm-Bürste P11 mit einer trockenen kollabierten Schichtdicke von 45 nm, respektive einer gequollenen Schichtdicke von 135 nm, darf die Polymerbürstenstruktur eine Breite von 775 nm nicht überschreiten. Die mehr als $1 \mu\text{m}$ großen PNIPAAm-Strukturen verhalten sich daher wie großflächige isolierte Bereiche, sodass Randeﬀekte im Vergleich zum Schaltprozess klein sind.

Diese Ergebnisse liefern trotzdem wichtige Informationen, beispielsweise bei der Fabrikation mikrofluidischer Baugruppen. So müssen für die Herstellung von Mikrokanälen und -ventilen auf Basis von PNIPAAm keine Skalierungseﬀekte in Hinsicht auf die Schaltgeschwindigkeit berücksichtigt werden. Außerdem wird hier noch einmal das Potential der Lasermanipulationsmethode demonstriert, mit dem es möglich ist, einzelne Kanäle oder auch Arrays von Kanälen lokal zu schalten.

4.3.6. Nanostrukturen

Aufgrund der im vorherigen Kapitel diskutierten Limitierungen an Mikrostrukturen, werden in dieser Arbeit auch nanostrukturierte Proben hergestellt und untersucht. Die Fabrikation erfolgt mittels eines Elektronenstrahlolithographiesystems (siehe Kapitel 3.2.2). Im Folgenden werden die Erfolge der Strukturierungsschritte auf einem Si(100)-Wafer anhand der Probe P12 diskutiert. Die Diskussion dynamischer Experimente zur Schaltkinetik erfolgt dann anhand von Probe P13.

Da für das hier verwendete System aus APS/Initiator-Monoschicht und Substrat in der Literatur kein vergleichbares System beschrieben wird, mussten zunächst verschiedene Parameter variiert werden, um optimale Strukturierungsergebnisse zu erzielen. Zunächst stellt sich heraus, dass es entscheidend ist, welche Monoschichtspezies mit der EBL strukturiert wird. In ersten Versuchen wird die initiatorfunktionalisierte APS-Monoschicht direkt strukturiert. Hier zeigt sich, dass ein Bereich von mehreren Mikrometern um eine Strukturlinie herum beeinflusst wird, sodass das enge zusammensetzen von Linien dazu führt, dass auf der Struktur nahezu kein Bürstenwachstum beobachtet wird. Im Gegensatz dazu zeigt ein Versuch die APS-Monoschicht direkt zu strukturieren deutlich kleinere Einflussbereiche. Vermutlich sind Moleküle mit Bromgruppen empfindlicher gegenüber rückgestreuten Elektronen als jene mit terminalen Aminogruppen.

Neben der Reihenfolge der Strukturierungsschritte sind Dosis und Strahlstrom die wichtigsten Parameter, welche die Qualität der Struktur bestimmen. Dabei zeigt sich, dass mit einer Dosis von 20 mC/cm^2 und einem Strom von 130 pA optimale Strukturierungserfolge erzielt werden. In Abbildung 4.44 sind die Ergebnisse zur Strukturierung der APS-Monoschicht am Beispiel der Probe P12 gezeigt.

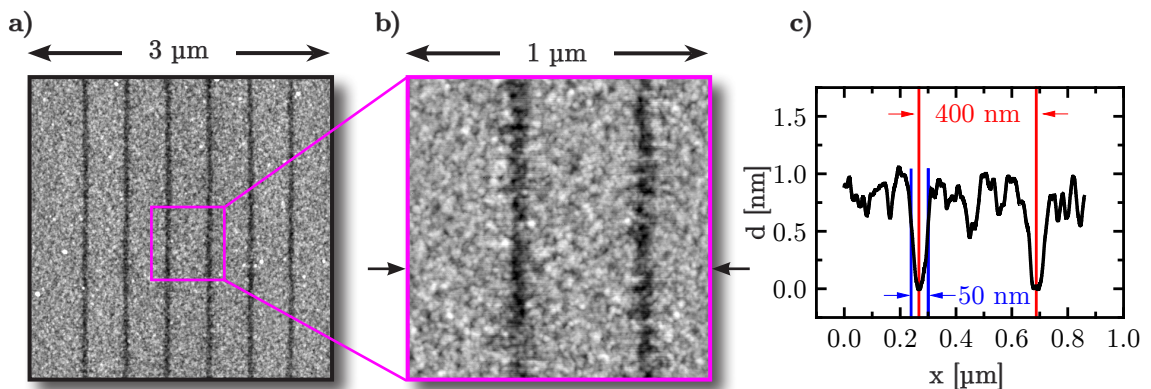


Abbildung 4.44: AFM-Aufnahmen von Linienstrukturen auf der APS-Monoschicht der Probe P12 nach der Strukturierung mit der EBL mit 20 mC/cm^2 bei 130 pA . a) Übersichtsaufnahme des Blocks mit 400 nm Linienabstand. b) Detailaufnahme. c) Gemitteltes AFM-Höhenprofil der Detailaufnahme.

Es wird ein Si(100)-Wafer verwendet, da auf dessen glatter polierter Oberfläche die strukturierten APS-Domänen identifiziert werden können. Die AFM-Aufnahmen zeigen, dass mit der EBL definiert nanostrukturierte Bereiche erzeugt werden können, indem mit den gewählten Parametern APS-Domänen mit einer Breite von etwa 50 nm abgetragen werden. Anschließend werden die Monoschichtstege mit dem Initiator funktionalisiert und PNIPAAm mit dem PM-System aufgepfropft. Die Ergebnisse der Polymerisation auf dieser Probe sind in Abbildung 4.45 zusammengefasst. Gezeigt sind AFM-Aufnahmen der drei trockenen PNIPAAm-Blöcke, in welchen die Linienabstände jeweils 400, 200 und 100 nm betragen (von links nach rechts).

Grundsätzlich können in allen drei Aufnahmen die PNIPAAm-Stege identifiziert werden, welche durch die strukturierten Gräben voneinander getrennt sind. Die Höhenprofile in b)

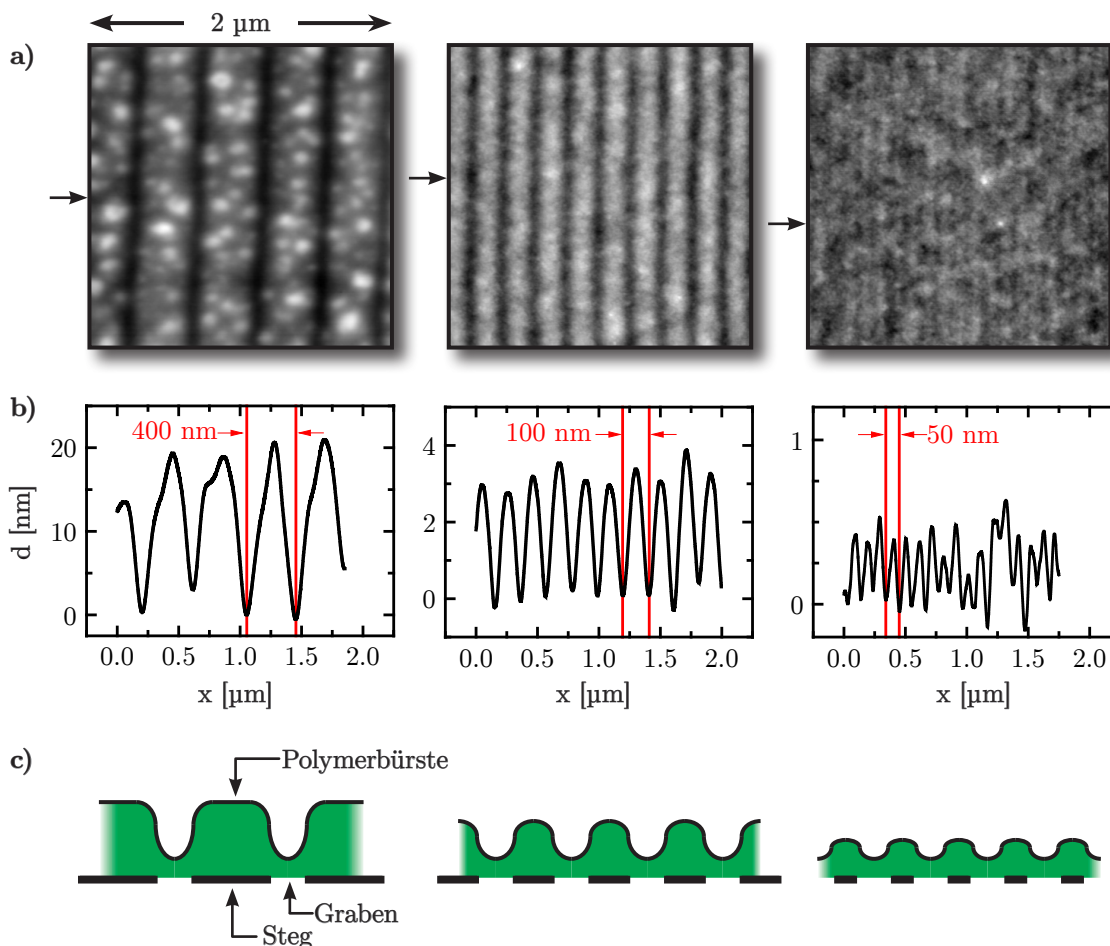


Abbildung 4.45: a) AFM-Aufnahmen der trockenen nanostrukturierten PNIPAAm-Probe P12 (Nanoscope, Multimode). Die APS-Monoschicht wird mit der EBL mit 20 mC/cm² bei 130 pA strukturiert. Von links nach rechts: Verkleinerung des Linienabstandes von 400, 200 auf 100 nm. b) Gemittelte AFM-Höhenprofile. c) Schematische Zeichnung des Steg/Graben-Verhältnisses.

zeigen hierzu, dass die Abstände der Gräben den gewählten Abständen bei der EBL entsprechen. Eine Übertragung der Struktur in der APS-Monoschicht auf die Polymerbürste ist somit erfolgreich. Obwohl die Polymerketten der Bürste nur auf den Stegen angebunden sind, findet zusätzlich im trockenen kollabierten Zustand ein Relaxieren der Polymerketten in den Freiraum der Gräben statt, weil hierdurch die Entropie der Polymerbürste maximiert wird. Dies hat zur Folge, dass die Tiefe eines Grabens nicht der Höhe der Polymerbürste auf einem Steg entspricht, sondern effektiv kleiner ist. Anhand der Höhenprofile in b) zeigt sich dabei, dass die Grabentiefe mit kleinerem Linienabstand abnimmt. Hierbei handelt es sich um den Skalierungseffekt, welcher im vorherigen Kapitel diskutiert wird. Dies ist für die drei Strukturen schematisch in c) gezeigt. Im Fall der Struktur mit 400 nm Linienabstand sind die PNIPAAm-Stege so breit, dass sich durch den großen Beitrag der Stegfläche ein großer Höhenunterschied ergibt, während der Anteil der Polymerketten innerhalb der Polymerbürste, der in einen Graben relaxiert, sehr klein ist. Wird nun der Linienabstand bis auf 50 nm reduziert, werden die PNIPAAm-Stege zunehmend schmaler, sodass der Höhenunterschied zwischen einem aufgefüllten Graben und der Höhe der kollabierten PNIPAAm-Bürste auf einem Steg abnimmt.

Die Ergebnisse zeigen, dass das Verfahren der Elektronenstrahlolithografie eine direkte Möglichkeit bietet, nanostrukturierte PNIPAAm-Bürsten herzustellen. Auch auf der Probe P13 werden vergleichbare Strukturierungsergebnisse erzielt. An dieser Probe werden im Folgenden die Ergebnisse zur Schaltkinetik erläutert.

Die Untersuchung der Schaltkinetik erfolgt zum einen auf der freien großflächigen Bürste, um eine Referenzmessung für diese Probe zu erhalten. Anschließend wird die Schaltkinetik auf den drei $(100 \times 100) \mu\text{m}^2$ großen Blöcken mit 400, 200 und 100 nm Linienabstand sowie auf der oberen Kante zwischen Linienblock und großflächiger Bürste gemessen.

In Abbildung 4.46 ist zur Demonstration eine lichtmikroskopische Bildserie der Schaltstruktur gezeigt, welche sich auf der Kante zwischen der großflächigen Bürste und dem Block mit 100 nm Linienabstand befindet. Der nanostrukturierte Bereich befindet sich in der unteren Hälfte und die Strukturlinien sind senkrecht zur Horizontalen ausgerichtet. Beide Schaltstrukturhälften zeigen das bereits diskutierte radiale Wachstum und Abklingen der Schaltstruktur während des Schrumpf- bzw. Quellprozesses. Die damit einhergehende Vermutung, dass PNIPAAm durch die Strukturierung eine Vorzugsrichtung beim Schaltprozess zeigt, kann durch die hier gezeigten Experimente nicht bestätigt werden.

Die Bildhälften zeigen jedoch deutlich, dass die PNIPAAm-Bürste auf dem nanostrukturierten Bereich mit einem Linienabstand von 100 nm schneller schaltet. Für das Quellen zeigen beispielsweise die Bilder bei $t = 0.5$ und 1 ms sehr deutlich, dass die PNIPAAm-Bürste auf dem nanostrukturierten Bereich (untere Hälfte) zeitlich weiter geschaltet ist, als auf der oberen Hälfte. Je weiter die Zeit fortschreitet, desto mehr kommt das System dem quasistationären Endzustand näher und desto kleiner werden die Unterschiede zwischen den beiden Bildhälften. Während des Quellprozesses wird dann ein inverser Trend beob-

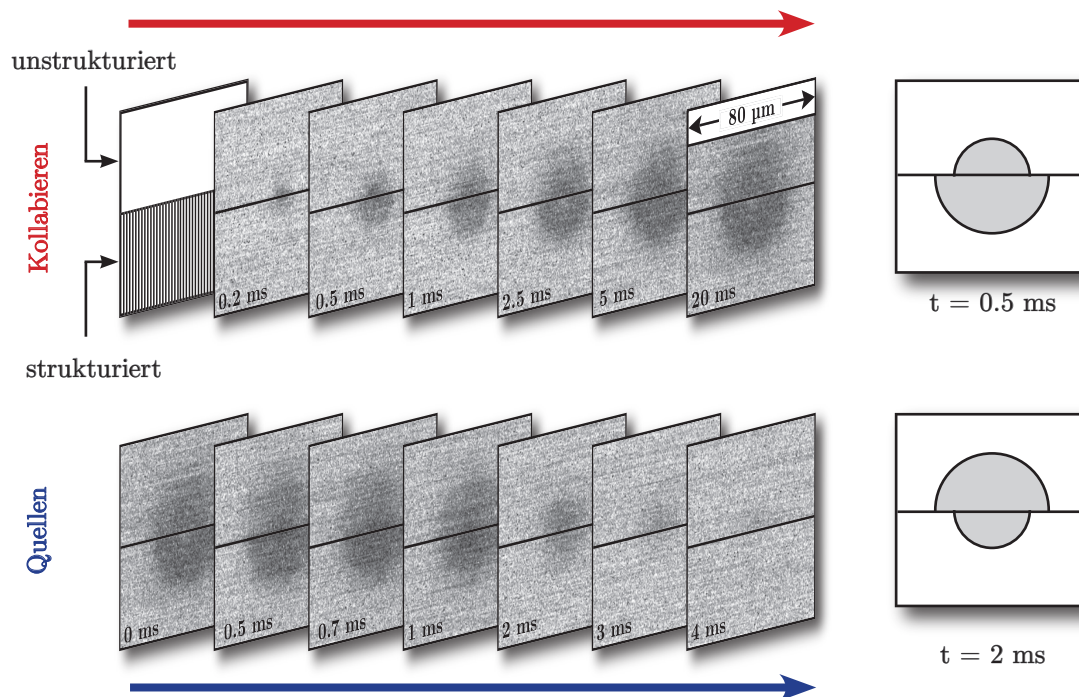


Abbildung 4.46: Lichtmikroskopische Bildserie des zeitaufgelösten Schaltverhaltens der PNIPAAm-Bürste P13 (90 nm), $P = 6.5 \text{ mW}$. Die Manipulation der Schaltstruktur erfolgt genau auf der Kante (schwarze Horizontale) zwischen einer regulären großflächigen Bürste (oben) und einem nanostrukturierten Bürstenareal (untere Hälfte), das mit der EBL mit 20 mC/cm^2 bei 130 pA strukturiert wird und einen Linienabstand von 100 nm aufweist. Strukturlinien stehen senkrecht zur Kante. Oben: Kollabieren der Bürste. Unten: Quellen der Bürste. Rechts: Schematische Darstellung des anisotropen Effekts bei $t = 0.5 \text{ ms}$ (Quellen) und bei $t = 2 \text{ ms}$ (Kollabieren).

achtet. Bei $t = 2 \text{ ms}$ und 3 ms schaltet die nanostrukturierte Hälfte schneller, sodass hier bereits nahezu die gesamte Bürste gequollen ist, während auf der oberen, unstrukturierten Hälfte noch Bereiche deutlich kollabiert sind.

Zur quantitativen Analyse der Schaltkinetik wird das Schaltverhalten auf den einzelnen nanostrukturierten Blöcken sowie auf der freien Bürste ausgewertet. In Abbildung 4.47 sind die effektiven Geschwindigkeitskonstanten für das Kollabieren $k_{\text{Eff}}^{\text{A} \rightarrow \text{B}}$ und das Quellen $k_{\text{Eff}}^{\text{B} \rightarrow \text{A}}$ als Funktion der Temperatur gezeigt. Zunächst ist festzuhalten, dass die Probe P13 insgesamt ein langsames Schaltverhalten aufweist, als beispielsweise die bereits diskutierte Probe P3. Zu erklären ist diese Beobachtung damit, dass P13 mit etwa 90 nm Schichtdicke noch einmal fast 30 nm dicker ist als P3. In Kapitel 4.3.2 konnte gezeigt werden, dass Proben mit größerer Schichtdicke mehr Schaltzeit benötigen.

Wie bereits anhand der Bildserie diskutiert, zeigen auch die Datenpunkte, dass es sich um einen symmetrischen Effekt handelt, wenn der Linienabstand verkleinert wird. D. h.

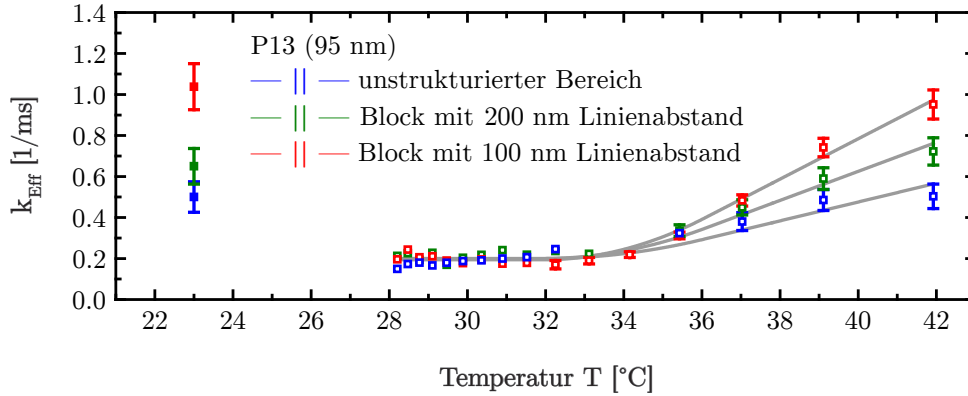


Abbildung 4.47: Stroboskopisches Lasereperiment auf den Blöcken der nanostrukturierten Bereiche sowie auf dem unstrukturierten Bereich der Probe P13 bei $P = 6.5 \text{ mW}$ (Quadrate). Effektive Geschwindigkeitskonstanten für das Quellen $k_{\text{Eff}}^{\text{B} \rightarrow \text{A}}$ (gefüllte Symb.) und Kollabieren $k_{\text{Eff}}^{\text{A} \rightarrow \text{B}}$ (leere Symb.).

die effektiven Geschwindigkeitskonstanten beider Prozesse nehmen zu. Die Auftragung der Datenpunkte zeigt, dass der Schaltprozess auf dem Linienblock mit 100 nm Linienabstand fast doppelt so schnell abläuft, wie auf einem unstrukturierten PNIPAAm-Bereich. Auch der Linienblock mit Linienabständen von 200 nm schaltet noch um einen Faktor 1.5 schneller. Um die Signifikanz dieser Effekte herauszustellen, sind hierzu jeweils die Fehler des Fits als Fehlerbalken eingezeichnet.

Die Ergebnisse zeigen, dass nanostrukturierte Areale schneller schalten, jedoch keine Vorzugsrichtung entlang der Struktur aufweisen. Diese Beobachtungen können darauf zurückzuführen sein, dass die strukturierten Gräben insgesamt zu schmal sind bzw. die PNIPAAm-Ketten so lang sind, dass diese im kollabierten Zustand nicht nur die Gräben füllen, sondern grabenübergreifend miteinander wechselwirken. Dadurch verhält sich das System durch die Nanostrukturen über die gesamte Probe so, als würde es eine niedrigere mittlere Pfropfdichte aufweisen.

Um tatsächlich Effekte innerhalb eines nanostrukturierten Bereichs sichtbar zu machen, müssten entweder kürzere Ketten aufgepfropft werden oder die Grabenbreite vergrößert werden. Beide Vorgehensweisen würden jedoch mit einem erheblichen Signalverlust bei der Beobachtung einhergehen.

4.4. Einfluss externer Parameter auf die Kinetik und Thermodynamik von PNIPAAm

In diesem Kapitel sollen die Einflüsse externer Parameter auf die Schaltkinetik und Schaltthermodynamik von PNIPAAm in Wasser untersucht werden. Die stroboskopischen und stationären Laserheizexperimente werden, wenn nicht explizit anders erwähnt wird, an der bereits mehrfach charakterisierten Probe P3 mit einer Schichtdicke von 65 nm durchgeführt. Mit der Probe P1 (35 nm) werden stationäre Heiz- und Kühlexperimente durchgeführt. Entsprechende kinetische und thermodynamische Messungen in Wasser werden aus Kapitel 4.1 und 4.2 übernommen.

Im ersten Kapitel wird systematisch der Einfluss von wässrigen anorganischen Salzen, in welchem entweder jeweils das Anion, Kation oder die Ionenkonzentration variiert wird, auf das Schaltverhalten von PNIPAAm untersucht und im Kontext des Hofmeister-Effekts diskutiert. Im zweiten Kapitel wird der Einfluss von Lösungsmittelgemischen aus Wasser und einwertigen linearen und verzweigten Alkoholen untersucht. Dieser Einfluss wird zusammen mit dem Effekt der lösungsmittelinduzierten Unlöslichkeit (eng. cononsolvency) diskutiert. Im letzten Kapitel werden die Ergebnisse zum Einfluss von geladenen Goldnanopartikeln auf den Schaltprozess von PNIPAAm diskutiert, das auf das letzte Kapitel dieser Arbeit, der Schaltkinetik von PDMAEMA, überleitet.

4.4.1. Salze

In diesem Kapitel wird der Einfluss verschiedener anorganischer Ionenspezies auf das Schaltverhalten von PNIPAAm untersucht. Dieses Kapitel gliedert sich in drei Teilkapitel. In Kapitel 4.4.1.1 wird systematisch der Einfluss des Anions bei konstant gehaltenem Kation untersucht. Verwendet werden hier die wichtigsten Halogenide des Natriums, d. h. NaCl, NaBr und NaI. Hierfür werden sowohl thermodynamische, als auch thermokinetische Größen für den Phasenübergang bestimmt. Im zweiten Kapitel 4.4.1.2 werden die Ergebnisse zum Einfluss des Kations bei konstantem Anion vorgestellt. Als Grundlage fungieren hier die Alkaliverbindungen des Chlors also RbCl, KCl, NaCl und LiCl. Der Einfluss von HCl wird hier ebenfalls diskutiert.

Alle Experimente in diesen beiden Kapiteln werden bei einer konstanten Konzentration von 0.5 M durchgeführt. Im letzten Kapitel 4.4.1.3 wird abschließend der Einfluss der Konzentration auf das Schaltverhalten von PNIPAAm diskutiert. Hier werden die Konzentrationsreihen von NaCl und NaI diskutiert.

4.4.1.1. Anionen

Der Einfluss der Natriumhalogenide soll zunächst anschaulich am Beispiel der stationär lokal manipulierten Schaltstrukturen gezeigt werden. Die Experimente werden bei der kleinsten Laserleistung von $P = 2.7 \text{ mW}$ durchgeführt, um alle Schaltstrukturen bei gleicher Leistung zusammen zeigen zu können. In Abbildung 4.48 sind die entsprechenden lichtmikroskopischen Aufnahmen sowie radial gemittelte Linienprofile gezeigt.

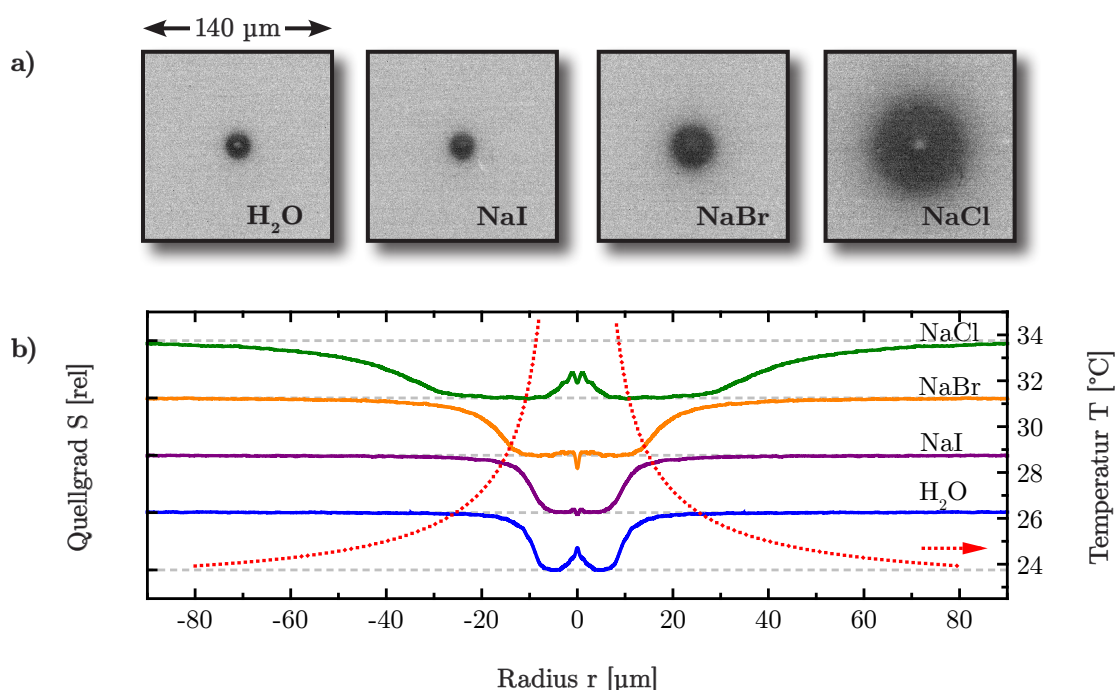


Abbildung 4.48: Schaltstrukturen für die Probe P3 (65 nm) bei $P = 2.7 \text{ mW}$ in Wasser sowie verschiedenen 0.5 M Natriumhalogenidlösungen. a) Ausgewählte hintergrundkorrigierte lichtmikroskopische Aufnahmen. b) Radial gemittelte Linienprofile jeweils um einen konstanten Wert von $1S$ versetzt (Abstand zweier grauer gestrichelter Hilfslinien) sowie das Temperaturprofil (gepunktete Linie) für diese Laserleistung.

Die Ergebnisse zeigen sehr deutlich, dass die Halogenide einen starken Effekt auf das Schaltverhalten von PNIPAAm ausüben. Die einzelnen Salze setzen sukzessive die LCST des Polymers herab, was zu einer Verbreiterung der Schaltstruktur führt. Die Einflussstärke folgt dabei der Hofmeister-Reihe. Kosmotrope Anionen wie das Chloridion fördern das Aussalzen von PNIPAAm aus dem Wasser, da sie an Wassermoleküle koordinieren und destabilisieren somit die Wasser-Polymer-Bindungen (siehe Fall A und B in Abbildung 2.19). Dadurch wird die LCST des Systems herabgesetzt. Im Gegensatz dazu zeigt NaI bei dieser Konzentration keinen signifikanten Effekt.

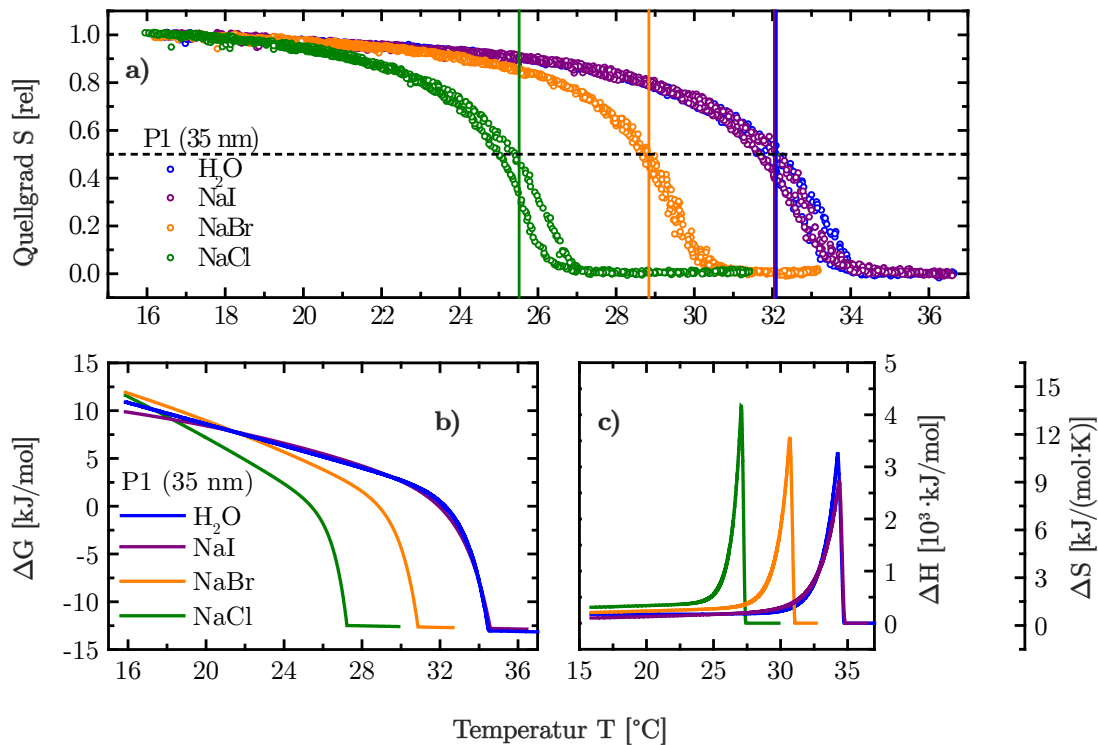


Abbildung 4.49: Thermodynamische Größen für den Phasenübergang von PNIPAAm in Wasser und 0.5 M Natriumhalogenidlösungen der Probe P1 (35 nm). a) Quellgrad als Funktion der Temperatur aus dem stationären Heiz- und Kühlexperiment. Vertikale Hilfslinien: Markierung der LCST für den Hinlauf. b) Änderung der freien Enthalpie ΔG . c) Änderung der Enthalpie ΔH und Schaltentropie ΔS .

Neben der Verbreiterung der Schaltstrukturen kann zusätzlich beobachtet werden, dass der Übergangsbereich zwischen Struktur und Umgebung unschärfer bzw. diffuser wird. Diese Beobachtung hängt damit zusammen, dass sich der Übergangsbereich auf den flachen auslaufenden Flanken des Temperaturprofils befindet. Der Übergangsbereich der Schaltstrukturen bildet somit die Form des Temperaturprofils in diesem Bereich ab.

Eine Analyse der Änderung der thermodynamischen Parameter am Phasenübergang wird mit einem stationären Kühl- und Heizexperiment durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.49 und Tabelle 4.7 zusammengefasst. Aus den Quellgradkurven wird zunächst die neue LCST bei $S = 0.5$ bestimmt, die durch Zugabe der Salze eingestellt wird. Die Zugabe von NaCl setzt die LCST von 32.1 auf 25.5 °C herab. NaI hingegen zeigt nur eine minimale Absenkung der LCST, welche im Rahmen der Messgenauigkeit nicht von der LCST in Wasser zu unterscheiden ist. Die Besonderheiten des Einflusses von NaI werden in Kapitel 4.4.1.3 detailliert diskutiert. Insgesamt stimmen die jeweiligen Werte für die LCST sehr gut mit den Ergebnissen zu PNIPAAm-Hydrogelen von Cremer et al. überein [137].

Tabelle 4.7: Ausgewählte thermodynamische Werte für den Phasenübergang von PNIPAAm in Wasser und 0.5 M Natriumhalogenidlösungen bei Raumtemperatur (23 °C) und an der LCST des Phasenübergangs der Probe P1 (35 nm) aus Abbildung 4.49.

	Medium	LCST [°C]	$\Delta G_{23^\circ\text{C}}$ [kJ/mol]	ΔG_{lc} [kJ/mol]
	H ₂ O	32.1	6.9 ± 0.2	0 ± 0.05
	NaI (0.5 M)	32.1	6.8 ± 0.2	0 ± 0.05
	NaBr (0.5 M)	28.8	6.5 ± 0.2	0 ± 0.05
	NaCl (0.5 M)	25.5	3.6 ± 0.1	0 ± 0.05

	Medium	LCST [°C]	$\Delta H_{23^\circ\text{C}}$ [kJ/mol]	ΔH_{lc} [kJ/mol]
	H ₂ O	32.1	175.1 ± 14.4	596.5 ± 11.0
	NaI (0.5 M)	32.1	180.9 ± 14.5	652.5 ± 9.5
	NaBr (0.5 M)	28.8	258.1 ± 18.2	678.1 ± 9.6
	NaCl (0.5 M)	25.5	372.8 ± 17.8	752.5 ± 9.0

	Medium	LCST [°C]	$\Delta S_{23^\circ\text{C}}$ [J/(mol·K)]	ΔS_{lc} [J/(mol·K)]
	H ₂ O	32.1	568.1 ± 40.9	1953.2 ± 22.6
	NaI (0.5 M)	32.1	585.6 ± 47.7	2129.5 ± 22.4
	NaBr (0.5 M)	28.8	849.4 ± 60.9	2245.3 ± 19.5
	NaCl (0.5 M)	25.5	1246.4 ± 55.9	2520.6 ± 18.7

Die Quellgradkurven sind nicht nur entlang der Temperaturachse verschoben. Insgesamt wird der im Bereich der Quellgradkurve um die LCST steiler. Damit läuft der Phasenübergang kompakter ab. Dies hat direkte Konsequenzen auf die thermodynamischen Parameter. Aus dem Steigungsverhalten werden die Änderungen der Schaltenthalpie ΔH und Schaltentropie ΔS berechnet. Diese nehmen grundsätzlich innerhalb der Hofmeister-Reihe $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-/\text{Wasser}$ ab, während ΔG in dieser Reihe zunimmt. Bei Raumtemperatur (23 °C) sind die Änderungen sehr groß. Durch die Verwendung von 0.5 M NaCl anstatt von reinem Wasser nehmen ΔH und ΔS um mehr als 200 % zu. Deutlich weniger nehmen die Werte für ΔH und ΔS an der LCST zu. Durch die Zugabe von 0.5 M NaCl nehmen beide thermodynamische Parameter nur um etwa 20 % zu.

Grundsätzlich ist es jedoch schwierig, aus den Daten Rückschlüsse auf den Mechanismus des Hofmeister-Effekts zu ziehen. Der Vorteil des Experiments besteht darin, dass alle wichtigen thermodynamischen Parameter zur Beschreibung für den Gesamtprozess des Phasenübergangs angegeben werden können. Die Werte dienen als wichtige Referenz bei der Aufklärung der molekularen Ursache des Hofmeister-Effekts und können beispielsweise spektroskopische Untersuchungen und molekulardynamische Rechnungen unterstützen.

Im Folgenden wird der spezifische Einfluss der Ionen auf die thermokinetischen Größen diskutiert. Da die Unterschiede in der LCST zwischen NaCl und Wasser so groß sind, dass nur mit der kleinsten Leistung beide Fälle in einer Aufnahme dargestellt werden können (siehe Abbildung 4.48), wird das stroboskopische Lasereperiment bei drei verschiedenen Laserleistungen so durchgeführt, dass die Größe der Schaltstrukturen etwa gleich groß in der lichtmikroskopischen Aufnahme ist. Die Experimente in Wasser und in NaI erfolgen bei 6.5, 5.3 und 4.4 mW. Für NaBr wird das Leistungstriple 4.4, 3.5 und 2.7 mW verwendet und für NaCl die Leistungen 2.7, 1.8 und 1.0 mW. Die Ergebnisse zur Schaltkinetik sind in Abbildung 4.50 zusammengefasst.

Auch für die Salze deckten sich der quasistationäre Quellgrad S^* aus dem stroboskopischen Experiment sehr gut mit den Quellgradkurven S aus dem stationären Heiz- und Kühllexperiment. Die effektiven Geschwindigkeitskonstanten in a) zeigen, dass ein starker asymmetrischer Effekt durch die Salze vorliegt. Die Geschwindigkeitskonstanten des Quellprozesses $k_{\text{Eff}}^{\text{B} \rightarrow \text{A}}$ bei Raumtemperatur nehmen innerhalb der Hofmeister-Reihe $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-/\text{H}_2\text{O}$ ab, während die Geschwindigkeitskonstanten für den Schrumpfprozess $k_{\text{Eff}}^{\text{A} \rightarrow \text{B}}$ zunehmen. Aufgrund der großen Verschiebung der Kurven durch die Verringe-

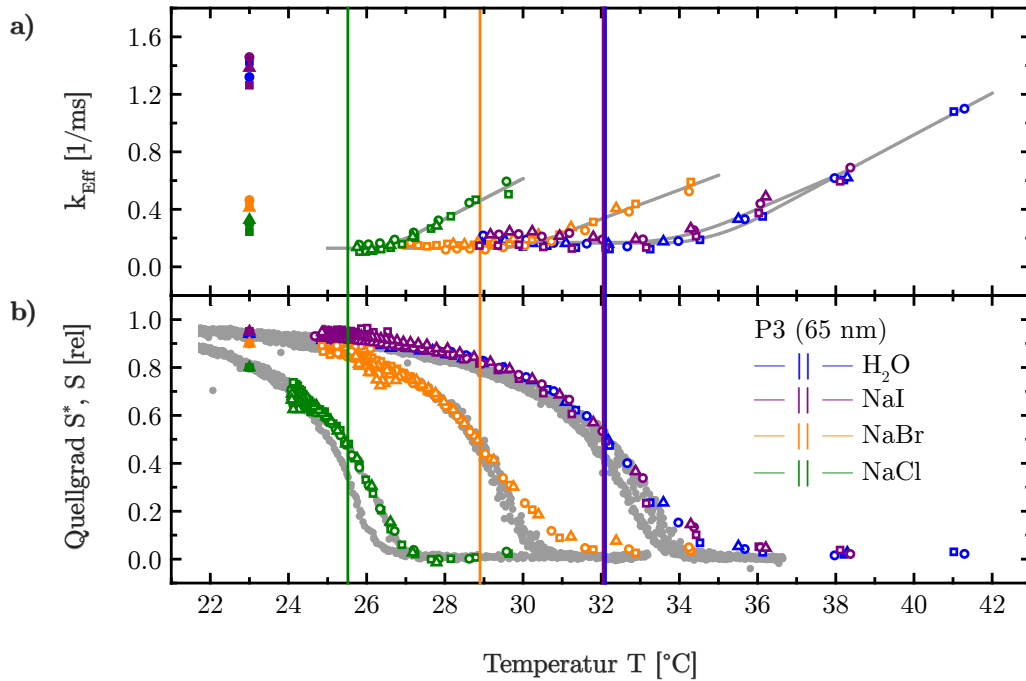


Abbildung 4.50: Stroboskopisches Lasereperiment an der Probe P3 (65 nm) in Wasser und 0.5 M Natriumhalogenidlösungen bei jeweils der höchsten (Quadrate), mittleren (Kreise) und niedrigsten (Dreiecke) Laserleistung (siehe Text). a) Effektive Geschwindigkeitskonstanten für das Quellen $k_{\text{Eff}}^{\text{B} \rightarrow \text{A}}$ (gefüllte Symb.) und Kollabieren $k_{\text{Eff}}^{\text{A} \rightarrow \text{B}}$ (leere Symb.). Grau unterlegt: Trendlinien durch die Daten. b) Korrigierter Quellgrad S_0^* bei Raumtemperatur (gefüllte Symb.) und quasistationärer Quellgrad S_{∞}^* (leere Symb.). Grau unterlegt: Quellgradkurven $S(T)$ aus Abbildung 4.37a) aus dem stationären Heiz- und Kühllexperiment. Vertikale Hilfslinien: Markierung der LCST im Hinlauf.

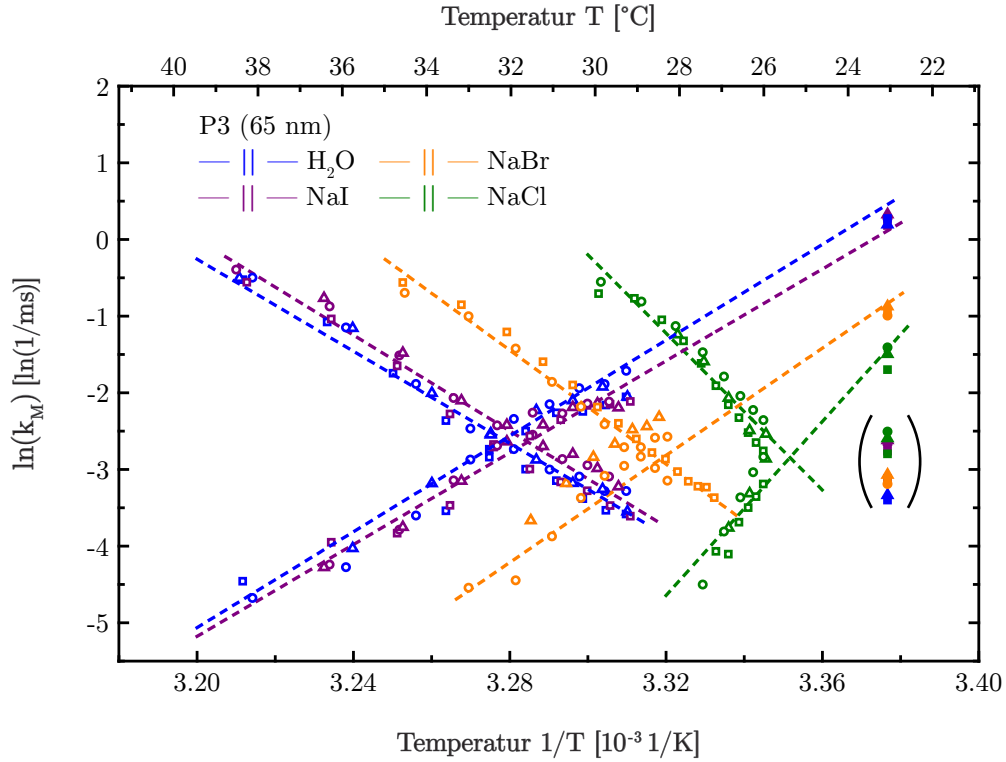


Abbildung 4.51: Arrhenius-Auftragung der Modellgeschwindigkeitskonstanten, die aus k_{Eff} und S^* aus Abbildung 4.29 der Probe P3 (65 nm) für Wasser und 0.5 M Natriumhalogenidlösungen bei jeweils der höchsten (Quadrate), mittleren (Kreise) und niedrigsten (Dreiecke) Laserleistung berechnet werden. Absteigende Datenpunkte: Logarithmierte Modellkonstanten für das Kollabieren $k_M^{A \rightarrow B}$. Aufsteigend: Logarithmierte Modellkonstanten für das Quellen $k_M^{B \rightarrow A}$. Die Berechnung erfolgt entweder aus $k_{\text{Eff}}^{A \rightarrow B}$ (leere Symb.) oder aus $k_{\text{Eff}}^{B \rightarrow A}$ (gefüllte Symb.). Gestrichelte Linien: Linearer Fit der Daten mit Gleichung (4.29).

rung der LCST können hier Werte für $k_{\text{Eff}}^{A \rightarrow B}$ nur bei bestimmten Temperaturwerten direkt verglichen werden. Bei 34 °C beispielsweise schaltet PNIPAAm in 0.5 M NaBr schon mehr als doppelt so schnell wie in Wasser. Auf den ersten Blick zeigt sich, relativ zur jeweiligen LCST, ein ähnlicher Kurvenverlauf für alle $k_{\text{Eff}}^{A \rightarrow B}$. Für eine genauere Analyse werden nach dem kinetischen Modell aus Kapitel 4.2.5 aus den effektiven Geschwindigkeitskonstanten die Modellkonstanten für Kollabieren $k_M^{A \rightarrow B}$ und Quellen $k_M^{B \rightarrow A}$ berechnet und in Abbildung 4.51 in Form eines Arrhenius-Plot aufgetragen. Da das stroboskopische Laserexperiment bei Raumtemperatur durchgeführt wird, befindet sich nur bei 23 °C ein Datenpunkt, der die Quellkinetik zeigt. Auch bei der Messung in den Salzlösungen zeigt sich die begrenzte Messauflösung bei der Berechnung der Modellgeschwindigkeitskonstanten für das Kollabieren $k_M^{A \rightarrow B}$ aus der Quellkinetik (siehe Kapitel 4.2.6). Für das Anfitzen der Daten werden daher nur die Modellgeschwindigkeitskonstanten für das Quellen aus der Quellkinetik berücksichtigt. In Tabelle 4.8 sind die thermokinetischen Parameter für alle verwendeten Natriumhalogenidlösungen zusammengefasst.

Tabelle 4.8: Zusammenfassung der Aktivierungsenergien und Frequenzfaktoren für das Quellen und Kollabieren aus dem Arrhenius-Plot nach Abbildung 4.51, Probe P3 (65 nm).

	Kollabieren ($k_M^{A \rightarrow B}$)			Quellen ($k_M^{B \rightarrow A}$)		
	E_A [kJ/mol]	$\ln(A_M)$ [ln(1/ms)]	A_M [1/ms]	E_A [kJ/mol]	$\ln(A_M)$ [ln(1/ms)]	A_M [1/ms]
H ₂ O	249.8 ± 6.5	95.8 ± 2.5	4.0·10 ⁴¹	-259.8 ± 9.3	-105.1 ± 3.7	4.4·10 ⁻⁴⁵
NaI	259.9 ± 9.8	100.0 ± 3.9	2.8·10 ⁴³	-249.0 ± 11.3	-101.0 ± 4.4	1.3·10 ⁻⁴⁴
NaBr	309.0 ± 15.0	120.5 ± 3.6	2.1·10 ⁵²	-290.7 ± 16.1	-118.9 ± 10.7	2.3·10 ⁻⁵²
NaCl	425.4 ± 23.9	168.6 ± 9.6	1.7·10 ⁷³	-471.7 ± 32.0	-193.0 ± 12.9	1.5·10 ⁻⁸⁴

Es zeigt sich, dass die Beträge der Aktivierungsenergien E_A innerhalb der Hofmeister-Reihe sowohl für das Kollabieren um mehr als 175 kJ/mol als auch für das Quellen um mehr als 200 kJ/mol zunimmt. Ebenso nehmen auch die Frequenzfaktoren A_M deutlich zu. Die hier beobachteten Größenordnungen für A_M werden in Kapitel 4.2.6 diskutiert.

Der Diffusionsprozess von PNIPAAm-Ketten in Wasser läuft also am langsamsten ab, wenn NaCl als ionische Spezies in der Lösung vorhanden ist. Hier sind somit kleinere Diffusionskoeffizienten zu erwarten. Im Gegensatz dazu verändert sich die Kinetik für Kollabieren und Quellen in NaI-Lösung innerhalb der Fehlertoleranzen nicht.

Erstmals kann mit diesen Experimenten gezeigt werden, dass die hier untersuchten Halogenidionen (mit konstant gehaltenem Natriumkation) innerhalb der Hofmeister-Reihe einen spezifischen Einfluss nicht nur auf die Thermodynamik des Phasenübergangs hat, sondern auch die Schaltkinetik von Polymerbürsten signifikant beeinflusst. Dies ist besonders vor dem Hintergrund beachtlich, dass lediglich mit 0.5 M verdünnten Salzlösungen gearbeitet wird.

4.4.1.2. Kationen

In diesem Kapitel wird der Einfluss des Kations bei gleichem Anion untersucht. Als Grundlage dienen hier die Alkaliverbindungen des Chlors, also RbCl, KCl, NaCl und LiCl sowie HCl (jeweils bei konstanter Konzentration 0.5 M). Zunächst wird die Thermodynamik des Phasenübergangs (Abbildung 4.52) aus den stationären Kühl- und Heizexperimenten bestimmt. Zusätzlich sind in Tabelle 4.9 die wichtigsten thermodynamischen Größen bei Raumtemperatur (23 °C) und an der LCST zusammengefasst.

Die Daten zeigen, dass die Lage der LCST und der Verlauf der Quellgradkurven und somit die thermodynamischen Parameter ΔG , ΔH und ΔS nicht verändert werden, wenn anstatt von NaCl KCl oder RbCl verwendet wird. Im Gegensatz dazu kann in wässriger LiCl und HCl-Lösung beobachtet werden, dass die LCST von PNIPAAm wieder erhöht wird. Bei HCl liegt die LCST nahezu bei der von reinem Wasser. Dieses Ergebnis zeigt die pH-Unempfindlichkeit von PNIPAAm.

Die Daten werden im Kontext mit den in Kapitel 2.2.4 erläuterten Wechselwirkungsbeiträgen interpretiert. Wie bereits erläutert, fördern kosmotrope Anionen, wie das Chloridion, das Aussalzen von PNIPAAm aus dem Wasser, da sie mit Wassermolekülen wechsel-

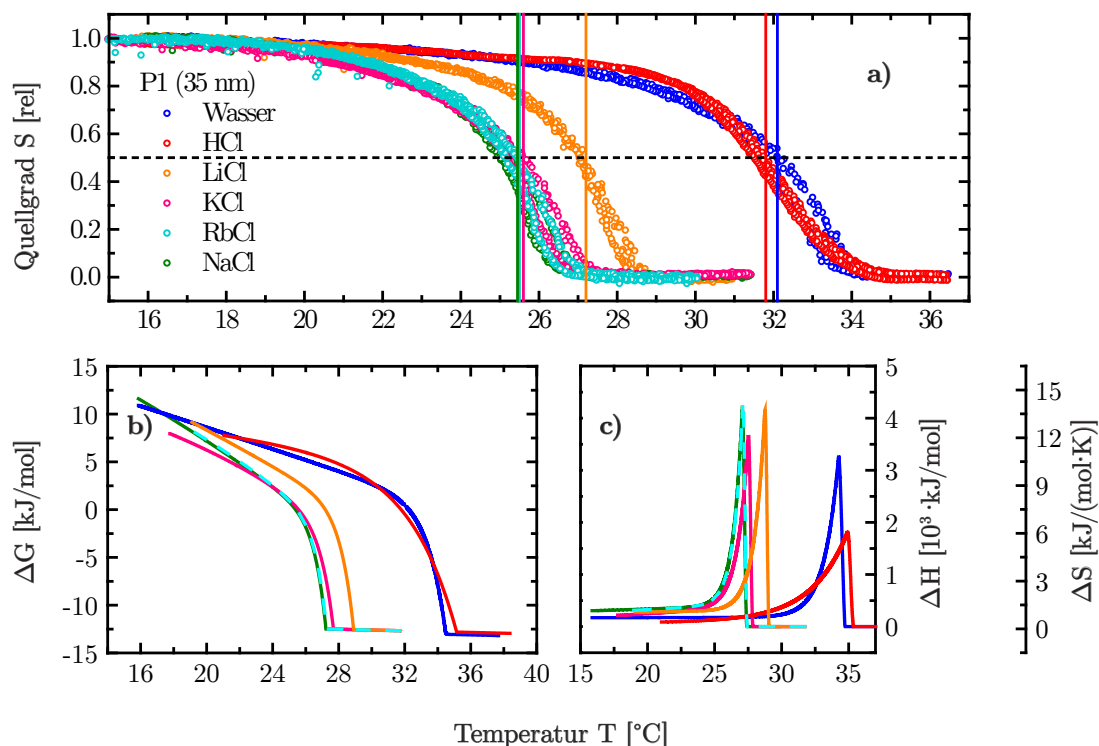


Abbildung 4.52: Thermodynamische Größen für den Phasenübergang von PNIPAAm in Wasser und 0.5 M Alkalichloridlösungen und HCl für die Probe P1 (35 nm). a) Quellgrad als Funktion der Temperatur aus dem stationären Heiz- und Kühlexperiment. Vertikale Hilfslinien: Markierung der LCST für den Hinlauf. b) Änderung der freien Enthalpie ΔG . c) Änderung der Schallenthalpie ΔH und Schallentropie ΔS .

Tabelle 4.9: Ausgewählte thermodynamische Werte für den Phasenübergang von PNIPAAm in Wasser und 0.5 M Alkalichloridlösungen und HCl bei Raumtemperatur (23°C) und an der LCST des Phasenübergangs der Probe P1 (35 nm) aus Abbildung 4.52.

	Medium	LCST [°C]	$\Delta G_{23^\circ\text{C}}$ [kJ/mol]	ΔG_{lc} [kJ/mol]
	H ₂ O	32.1	6.9 ± 0.2	0 ± 0.05
	HCl (0.5 M)	31.8	7.2 ± 0.3	0 ± 0.05
	LiCl (0.5 M)	27.2	3.8 ± 0.1	0 ± 0.05
	KCl (0.5 M)	25.6	3.4 ± 0.1	0 ± 0.05
	RbCl (0.5 M)	25.5	3.8 ± 0.1	0 ± 0.05
	NaCl (0.5 M)	25.5	3.6 ± 0.1	0 ± 0.05

	Medium	LCST [°C]	$\Delta H_{23^\circ\text{C}}$ [kJ/mol]	ΔH_{lc} [kJ/mol]
	H ₂ O	32.1	175.1 ± 14.4	596.5 ± 11.0
	HCl (0.5 M)	31.8	104.1 ± 9.5	638.1 ± 9.0
	LiCl (0.5 M)	27.2	293.9 ± 13.4	833.8 ± 8.1
	KCl (0.5 M)	25.6	361.9 ± 12.0	740.2 ± 9.2
	RbCl (0.5 M)	25.5	377.9 ± 10.5	745.6 ± 9.6
	NaCl (0.5 M)	25.5	372.8 ± 17.8	752.5 ± 9.0

	Medium	LCST [°C]	$\Delta S_{23^\circ\text{C}}$ [J/(mol·K)]	ΔS_{lc} [J/(mol·K)]
	H ₂ O	32.1	568.1 ± 40.9	1953.2 ± 22.6
	HCl (0.5 M)	31.8	327.3 ± 21.3	2092.6 ± 20.0
	LiCl (0.5 M)	27.2	1163.0 ± 44.8	2376.9 ± 18.7
	KCl (0.5 M)	25.6	1241.6 ± 20.0	2526.5 ± 18.9
	RbCl (0.5 M)	25.5	1263.0 ± 28.4	2506.9 ± 17.1
	NaCl (0.5 M)	25.5	1246.4 ± 55.9	2520.6 ± 18.7

wirken und somit die Wasser-Polymer-Bindungen (siehe Fall A und B in Abbildung 2.19) destabilisieren. Dadurch wird die LCST des Systems verringert.

Entscheidend ist jedoch die Rolle des Kations, welches den Effekt des Anions kompensieren kann. Kationen fördern ein Einsalzen von PNIPAAm in Wasser (siehe Fall E in Abbildung 2.21). Hierbei handelt es sich um einen Konkurrenzprozess, der die LCST des Systems erhöhen kann. Das Kation übernimmt hier eine verbrückende Funktion zwischen dem Sauerstoffatom der Amidgruppe und dem Anion. Es konnte bereits gezeigt werden, dass diese verbrückende Funktion um so stärker ist, je schwächer die Anion-Kation-Wechselwirkung ist. Hierfür hat Collins einige Regeln nach dem einfachen Prinzip „Gleiches sucht Gleiches“ aufgestellt [131,243]. Dieses Modell ist in Abbildung 4.53 schematisch zusammengefasst.

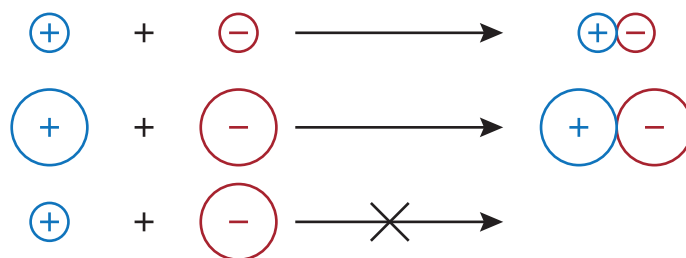


Abbildung 4.53: Modell zur Ionenpaarbildung zwischen Anionen (-) und Kationen (+) verschiedener Größe (nach [243]).

Das Grundprinzip besagt, dass nur große weiche Ionen oder kleine harte Ionen untereinander gute Ionenpaare bilden. Gemischte Kombinationen sind hingegen thermodynamisch ungünstig.

Bei Rubidium-, Kalium- und Natriumionen handelt es sich um große chaotrope Ionenpezies, deren Ionenradius in der gleichen Größenordnung wie der Radius des Chloridions liegt. Hier ist anzunehmen, dass die Wechselwirkungen zwischen dieses Spezies in Wasser insgesamt eher stark ausgebildet sind. Je stärker die Ionenpaarbildung, desto kleiner die verbrückende Funktion des Kations, desto kleiner der Einsalzeffekt. Vermutlich ist bei allen drei Kationen aufgrund der starken Ionenpaarbildung jeweils nur ein ähnlich schwacher Einsalzeffekt vorhanden, sodass der Aussalzeffekt durch das Chloridanion dominiert. Diese Beobachtungen korrelieren auch mit den Vermutungen von Cremer und Zhang, dass einwertige Kationen in der Hofmeister-Reihe auf die LCST keinen Einfluss ausüben.

Beim Lithium- und Hydroniumion handelt es sich hingegen um kleine harte Ionen, welche in Wasser mit dem Chloridion kein starkes Ionenpaar ausbilden. Somit könnten diese Kationen eine starke verbrückende Funktion zwischen den Wassermolekülen und dem Sauerstoffatom der Amidgruppe ausüben. Solche Wechselwirkungen sind auch bei klassischen organischen Reaktionen bekannt. Die säurekatalysierte Hydrolyse von Carbo-nylverbindungen, Carbonsäuren oder Säureamiden beispielsweise läuft auf der Grundlage eines Angriffs von Lithium- und Hydroniumionen auf das jeweilige Sauerstoffatom der funktionellen Gruppe ab. Insgesamt wird somit ein Einsalzen von PNIPAAm in Wasser durch diese Kationen begünstigt und die LCST heraufgesetzt. Beim Hydroniumion ist dieser Effekt so stark, dass der Konkurrenzeffekt durch das Chloridion praktisch nivelliert wird. Effektiv zeigt sich somit eine LCST von PNIPAAm in 0.5 M HCl, die der LCST in reinem Wasser vergleichbar ist. Trotzdem zeigt sich im Detail, dass die Quellgradkurven von PNIPAAm in 0.5 M HCl und Wasser im Kurvenverlauf verschieden sind. Unterhalb der LCST fällt der Quellgrad steiler, während im Bereich der LCST und oberhalb dieser deutlich flacher verläuft. Dadurch resultieren für HCl deutlich kleinere Enthalpie- und Entropiepeaks am Phasenübergang als im reinen Wasser.

In Abbildung 4.54 sind die kinetischen Daten aus dem stroboskopischen Lasereperiment gezeigt. Die Experimente in Wasser und in HCl erfolgen bei 6.5, 5.3 und 4.4 mW. Für LiCl wird das Leistungstripel 4.4, 3.5 und 2.7 mW verwendet und für NaCl, KCl sowie RbCl die Leistungen 2.7, 1.8 und 1.0 mW. Die Werte für Aktivierungsenergien und Frequenzfaktoren für das Kollabieren und Quellen werden aus dem entsprechenden Arrhenius-Plot (Abbildung 4.55) bestimmt und sind in Tabelle 4.10 zusammengefasst.

Hier zeigt sich analog zur zuvor diskutierten Thermodynamik, dass die kinetischen Parameter für RbCl und KCl innerhalb der Fehlergrenzen identisch zu denen von NaCl sind. Alle drei Salze üben somit einen vergleichbaren Effekt auf die Schaltkinetik aus. Ebenfalls analog zur Thermodynamik zeigt sich auch hier ein besonderer Einfluss von HCl auf das Schaltverhalten von PNIPAAm. Obwohl PNIPAAm in Wasser und HCl eine etwa gleiche LCST aufweist, zeigt sich für das Kollabieren in HCl eine um mehr als 35 % größere Aktivierungsenergie bzw. Frequenzfaktor. Beide sind etwa so groß wie die für PNIPAAm in wässriger KCl, RbCl und NaCl-Lösung. Auch im Fall für das Quellen wird eine signifikante Erhöhung beider thermokinetischer Parameter beobachtet, die Zunahme beträgt jedoch nur etwa 10 %.

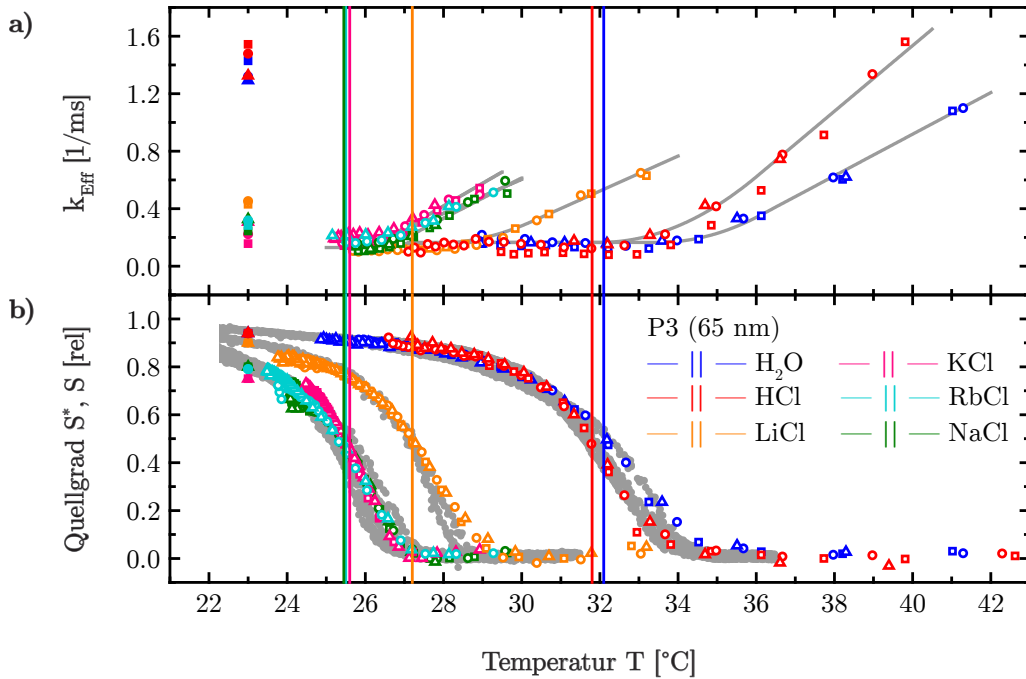


Abbildung 4.54: Stroboskopisches Lasereperiment an der Probe P3 (65 nm) in Wasser und 0.5 M Alkalichloridlösungen und HCl bei jeweils der höchsten (Quadrate), mittleren (Kreise) und niedrigsten (Dreiecke) Laserleistung (siehe Text). a) Effektive Geschwindigkeitskonstanten für das Quellen $k_{\text{Eff}}^{\text{B} \rightarrow \text{A}}$ (gefüllte Symb.) und Kollabieren $k_{\text{Eff}}^{\text{A} \rightarrow \text{B}}$ (leere Symb.). Grau unterlegt: Trendlinien durch die Daten. b) Korrigierter Quellgrad S_0^* bei Raumtemperatur (gefüllte Symb.) und quasistationärer Quellgrad S_{∞}^* (leere Symb.). Grau unterlegt: Quellgradkurven $S(T)$ aus Abbildung 4.37a) aus dem stationären Heiz- und Kühlexperiment. Vertikale Hilfslinien: Markierung der LCST im Hinlauf.

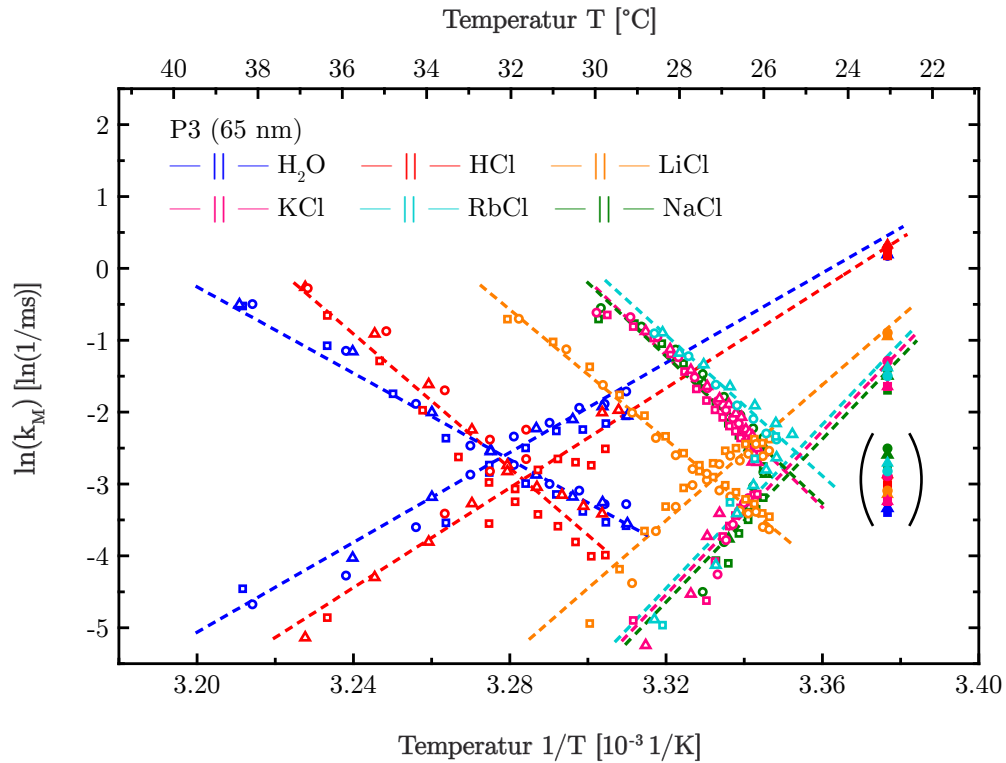


Abbildung 4.55: Arrhenius-Auftragung der Modellgeschwindigkeitskonstanten, die aus k_{Eff} und S aus Abbildung 4.29 der Probe P3 (65 nm) für Wasser und 0.5 M Alkalichloridlösungen und HCl bei jeweils der höchsten (Quadrate), mittleren (Kreise) und niedrigsten (Dreiecke) Laserleistung berechnet werden. Absteigende Datenpunkte: Logarithmierte Modellkonstanten für das Kollabieren $k_M^{A \rightarrow B}$. Aufsteigend: Logarithmierte Modellkonstanten für das Quellen $k_M^{B \rightarrow A}$. Die Berechnung erfolgt entweder aus $k_{\text{Eff}}^{A \rightarrow B}$ (leere Symb.) oder aus $k_{\text{Eff}}^{B \rightarrow A}$ (gefüllte Symb.). Gestrichelte Linien: Linearer Fit der Daten mit Gleichung (4.29).

Tabelle 4.10: Zusammenfassung der Aktivierungsenergien und Frequenzfaktoren für das Quellen und Kollabieren aus dem Arrhenius-Plot nach Abbildung 4.55, Probe P3 (65 nm).

	Kollabieren ($k_M^{A \rightarrow B}$)			Quellen ($k_M^{B \rightarrow A}$)		
	E_A [kJ/mol]	$\ln(A_M)$ [ln(1/ms)]	A_M [1/ms]	E_A [kJ/mol]	$\ln(A_M)$ [ln(1/ms)]	A_M [1/ms]
H ₂ O	249.8 ± 6.5	95.8 ± 2.5	4.0·10 ⁴¹	-259.8 ± 9.3	-105.1 ± 3.7	4.4·10 ⁻⁴⁵
HCl	388.1 ± 18.3	150.3 ± 7.2	1.9·10 ⁶⁵	-293.4 ± 12.9	-118.9 ± 5.1	2.4·10 ⁻⁵²
LiCl	375.8 ± 6.9	147.7 ± 2.8	1.4·10 ⁶⁴	-392.5 ± 17.7	-160.3 ± 7.1	2.5·10 ⁻⁷⁰
KCl	428.1 ± 14.9	170.7 ± 6.0	2.8·10 ⁷⁵	-470.6 ± 32.0	-191.3 ± 12.9	1.2·10 ⁻⁸⁴
RbCl	407.3 ± 28.5	161.7 ± 6.6	1.7·10 ⁷⁰	-474.0 ± 41.7	-193.7 ± 16.8	7.2·10 ⁻⁸⁵
NaCl	425.4 ± 23.9	168.6 ± 9.6	1.7·10 ⁷³	-471.7 ± 32.0	-193.0 ± 12.9	1.5·10 ⁻⁸⁴

4.4.1.3. Konzentrationseffekte

Die vorherigen Experimente wurden bei einer konstanten Salzkonzentration von 0.5 M durchgeführt. Bei der systematischen Untersuchung der Anionen hat sich gezeigt, dass mit NaCl eine sehr starke LCST-Verschiebung erreicht werden kann, während NaI keinen messbaren Einfluss auf die Lage der LCST ausübt. Daher werden diese beiden Salze im Detail als Funktion der Konzentration untersucht.

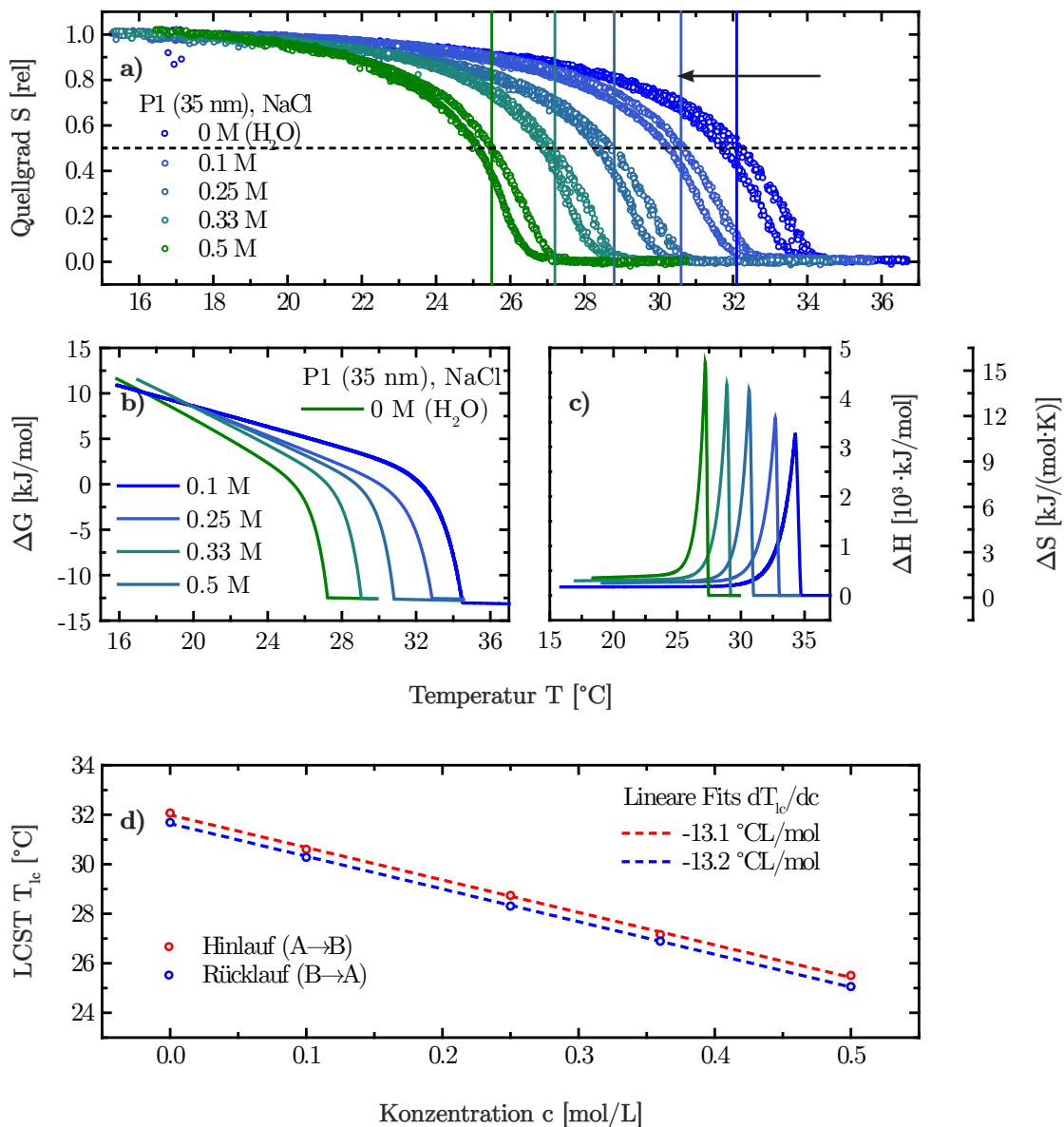


Abbildung 4.56: a) Temperaturabhängige Quellgradkurven aus dem stationären Heiz- und Kühleperiment für die Probe P1 (35 nm) in Wasser und NaCl-Lösungen verschiedener Konzentrationen. Vertikale Hilfslinien: Markierung der LCST für den Hinlauf. b) Änderung der freien Enthalpie ΔG . c) Änderung der Schaltenthalpie ΔH und Schaltentropie ΔS . d) Lage der LCST für Hin- und Rücklauf als Funktion der Temperatur. Gestrichelte Linien: Linearer Fit der Daten.

Tabelle 4.11: Ausgewählte thermodynamische Werte für den Phasenübergang von PNIPAAm in Wasser und NaCl-Lösungen verschiedener Konzentrationen bei Raumtemperatur (23 °C) und an der LCST des Phasenübergangs der Probe P1 (35 nm) aus Abbildung 4.56.

	Medium	LCST [°C]	$\Delta G_{23^\circ\text{C}}$ [kJ/mol]	ΔG_{lc} [kJ/mol]
	H ₂ O	32.1	6.9 ± 0.2	0 ± 0.05
	NaCl (0.1 M)	30.6	6.0 ± 0.2	0 ± 0.05
	NaCl (0.25 M)	28.8	5.9 ± 0.2	0 ± 0.05
	NaCl (0.33 M)	27.2	5.3 ± 0.1	0 ± 0.05
	NaCl (0.5 M)	25.5	3.6 ± 0.1	0 ± 0.05

	Medium	LCST [°C]	$\Delta H_{23^\circ\text{C}}$ [kJ/mol]	ΔH_{lc} [kJ/mol]
	H ₂ O	32.1	175.1 ± 14.4	596.5 ± 11.0
	NaCl (0.1 M)	30.6	227.4 ± 22.5	598.4 ± 10.7
	NaCl (0.25 M)	28.8	269.3 ± 15.0	618.7 ± 9.7
	NaCl (0.33 M)	27.2	320.3 ± 14.0	686.8 ± 9.1
	NaCl (0.5 M)	25.5	372.8 ± 17.8	752.5 ± 9.0

	Medium	LCST [°C]	$\Delta S_{23^\circ\text{C}}$ [J/(mol·K)]	ΔS_{lc} [J/(mol·K)]
	H ₂ O	32.1	568.1 ± 40.9	1953.2 ± 22.6
	NaCl (0.1 M)	30.6	806.4 ± 35.5	1979.4 ± 17.4
	NaCl (0.25 M)	28.8	889.1 ± 50.2	2049.2 ± 16.3
	NaCl (0.33 M)	27.2	1063.3 ± 46.9	2286.7 ± 16.2
	NaCl (0.5 M)	25.5	1246.4 ± 55.9	2520.6 ± 18.7

In Abbildung 4.56a) sind die Quellgradkurven einer NaCl-Konzentrationsreihe aus dem stationären Kühl- und Heizexperiment gezeigt sowie in b) und c) die daraus bestimmten thermodynamischen Größen. Die Werte bei 23 °C sowie an der LCST sind zusätzlich in Tabelle 4.11 zusammengefasst. In Abbildung 4.56d) werden die entsprechenden LCSTs für den Hinlauf (Aufheizzyklus) und den Rücklauf (Abkühlzyklus), welche bei $S = 0.5$ bestimmt werden, gegen die Konzentration der Salzlösung aufgetragen.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Quellgradkurven von PNIPAAm systematisch zu kleineren LCSTs verschoben werden, wenn die Konzentration von NaCl in Wasser erhöht wird. Hierbei handelt es sich um einen linearen Konzentrationseffekt. Sowohl die LCST von PNIPAAm, als auch die thermodynamischen Parameter ΔG , ΔH und ΔS skalieren hier linear als Funktion der Konzentration. Bei NaCl hängt die Effektstärke des Aussalzens des Polymers somit direkt proportional von der Konzentration ab.

In Abbildung 4.57 sind die kinetischen Daten des Schaltprozesses für die NaCl-Konzentrationsreihe aus dem stroboskopischen Lasereperiment gezeigt. Die Experimente in Wasser und in 0.1 M NaCl erfolgen bei 6.5, 5.3 und 4.4 mW. Für 0.25 M NaCl wird das Leistungstripel 4.4, 3.5 und 2.7 mW sowie für 0.33 M NaCl 3.9, 2.7 und 1.8 mW verwendet. Für das Schaltexperiment in 0.5 M NaCl werden die Laserleistungen 2.7, 1.8 und 1.0 mW benutzt.

Insgesamt zeigt sich, dass sich die zuvor diskutierte Linearität des Konzentrationseffekts auch auf die bereits diskutierte Asymmetrie des Schaltverhaltens von PNIPAAm in NaCl auswirkt. Die effektiven Geschwindigkeitskonstanten für das Kollabieren $k_{\text{Eff}}^{\text{A} \rightarrow \text{B}}$ werden sukzessive entlang der Temperaturachse verschoben und die Geschwindigkeitskonstanten für das Quellen $k_{\text{Eff}}^{\text{B} \rightarrow \text{A}}$ bei Raumtemperatur nehmen ab, wenn die Konzentration erhöht wird. Ferner werden die Aktivierungsenergien und Frequenzfaktoren für das Kollabieren und Quellen aus dem entsprechenden Arrhenius-Plot (Abbildung 4.58) bestimmt und sind in Tabelle 4.12 zusammengefasst. Auch hier zeigt sich deutlich, dass die Beträge der thermokinetischen Größen für das Kollabieren und Quellen sukzessive zunehmen.

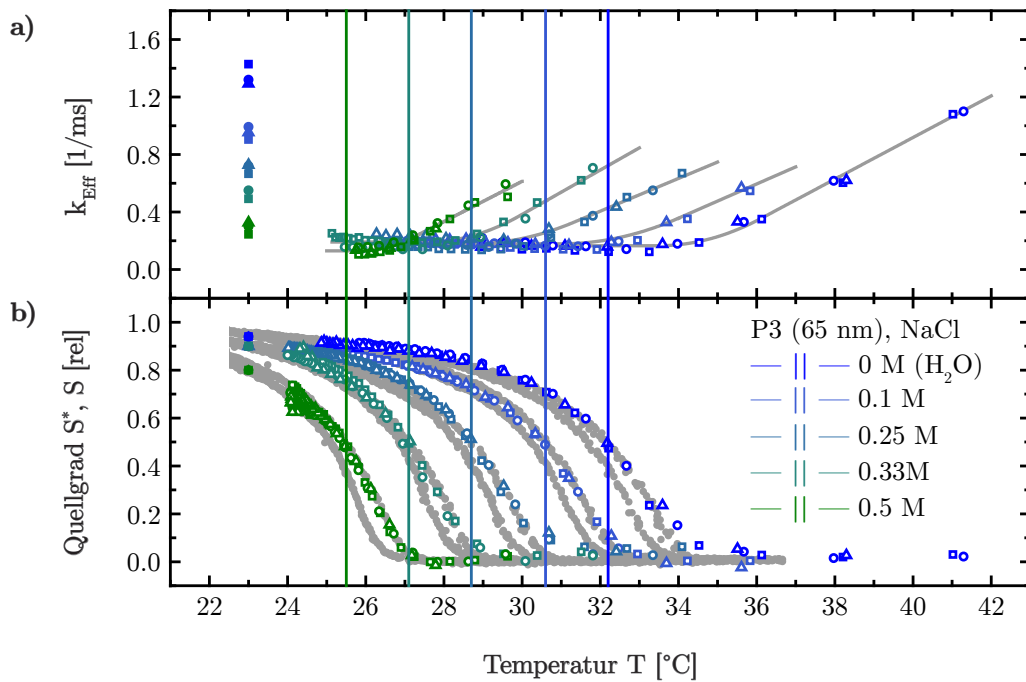


Abbildung 4.57: Stroboskopisches Lasereperiment an der Probe P3 (65 nm) in Wasser und NaCl-Lösungen verschiedener Konzentrationen bei jeweils der höchsten (Quadrate), mittleren (Kreise) und niedrigsten (Dreiecke) Laserleistung (siehe Text). a) Effektive Geschwindigkeitskonstanten für das Quellen $k_{\text{Eff}}^{\text{B} \rightarrow \text{A}}$ (gefüllte Symb.) und Kollabieren $k_{\text{Eff}}^{\text{A} \rightarrow \text{B}}$ (leere Symb.). Grau unterlegt: Trendlinien durch die Daten. b) Korrigierter Quellgrad S_0^* bei Raumtemperatur (gefüllte Symb.) und quasistationärer Quellgrad S_∞^* (leere Symb.). Grau unterlegt: Quellgradkurven $S(T)$ aus Abbildung 4.37a) aus dem stationären Heiz- und Kühleperiment. Vertikale Hilfslinien: Markierung der LCST im Hinlauf.

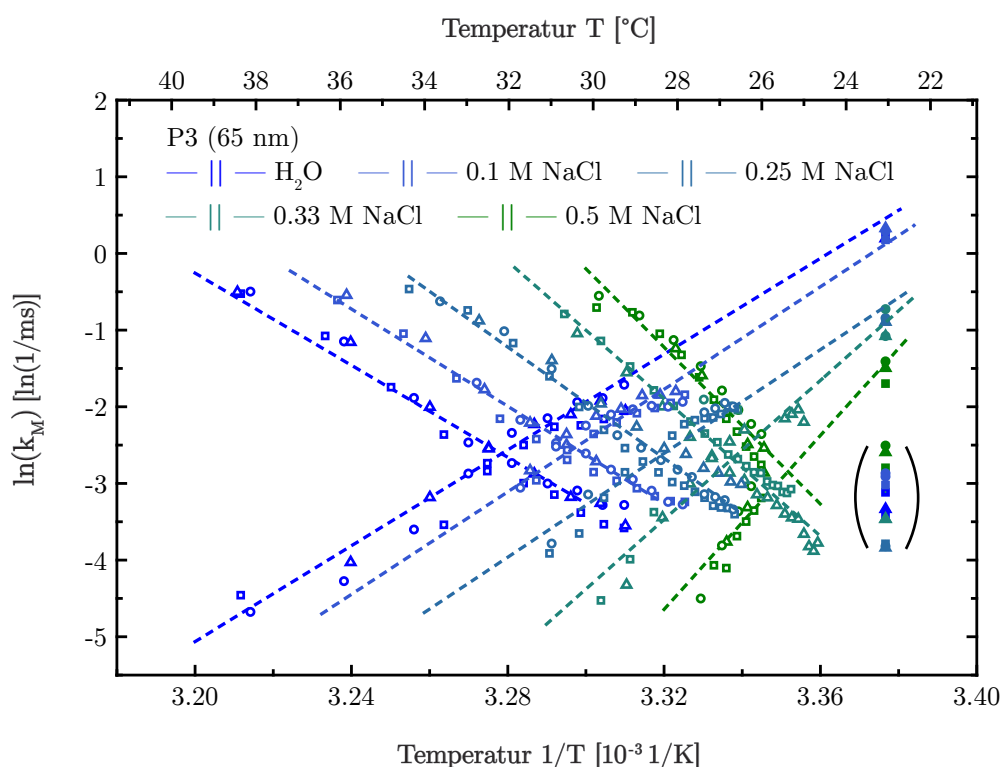


Abbildung 4.58: Arrhenius-Auftragung der Modellgeschwindigkeitskonstanten, die aus k_{Eff} und S aus Abbildung 4.29 der Probe P3 (65 nm) für Wasser und NaCl-Lösungen verschiedener Konzentrationen bei jeweils der höchsten (Quadrante), mittleren (Kreise) und niedrigsten (Dreiecke) Laserleistung berechnet werden. Absteigende Datenpunkte: Logarithmierte Modellkonstanten für das Kollabieren $k_M^{A \rightarrow B}$. Aufsteigend: Logarithmierte Modellkonstanten für das Quellen $k_M^{B \rightarrow A}$. Die Berechnung erfolgt entweder aus $k_{\text{Eff}}^{A \rightarrow B}$ (leere Symb.) oder aus $k_{\text{Eff}}^{B \rightarrow A}$ (gefüllte Symb.). Gestrichelte Linien: Linearer Fit der Daten mit Gleichung (4.29).

Tabelle 4.12: Zusammenfassung der Aktivierungsenergien und Frequenzfaktoren für das Quellen und Kollabieren aus dem Arrhenius-Plot aus Abbildung 4.58, Probe P3 (65 nm).

	Kollabieren ($k_M^{A \rightarrow B}$)			Quellen ($k_M^{B \rightarrow A}$)		
	E_A [kJ/mol]	$\ln(A_M)$ [ln(1/ms)]	A_M [1/ms]	E_A [kJ/mol]	$\ln(A_M)$ [ln(1/ms)]	A_M [1/ms]
H_2O	249.8 ± 6.5	95.8 ± 2.5	$4.0 \cdot 10^{41}$	-259.8 ± 9.3	-105.1 ± 3.7	$4.4 \cdot 10^{-45}$
0.1 M	263.7 ± 7.5	102.0 ± 3.0	$2.1 \cdot 10^{44}$	-278.0 ± 10.8	-112.8 ± 4.3	$1.1 \cdot 10^{-49}$
0.25 M	301.7 ± 9.8	117.8 ± 3.9	$1.5 \cdot 10^{51}$	-281.4 ± 12.5	-115.0 ± 5.0	$1.2 \cdot 10^{-50}$
0.33 M	372.2 ± 15.2	146.7 ± 6.1	$5.3 \cdot 10^{63}$	-377.3 ± 24.1	-154.1 ± 9.7	$1.2 \cdot 10^{-67}$
0.5 M	425.4 ± 23.9	168.6 ± 9.6	$1.7 \cdot 10^{73}$	-471.7 ± 32.0	-193.0 ± 12.9	$1.5 \cdot 10^{-84}$

In Abbildung 4.59 sind die entsprechenden Ergebnisse einer Konzentrationsreihe mit NaI gezeigt. Im Gegensatz zu NaCl nimmt die LCST zunächst leicht zu und durchläuft bei einer Konzentration von etwa 0.2 M ein Maximum. Anschließend fällt die LCST mit steigender Konzentration. Dieser Abfall ist deutlich schwächer ausgeprägt. Selbst bei einer Konzentration von 1 M fällt die LCST nur um etwa 2 °C ab. Insgesamt handelt es sich um einen schwachen Effekt.

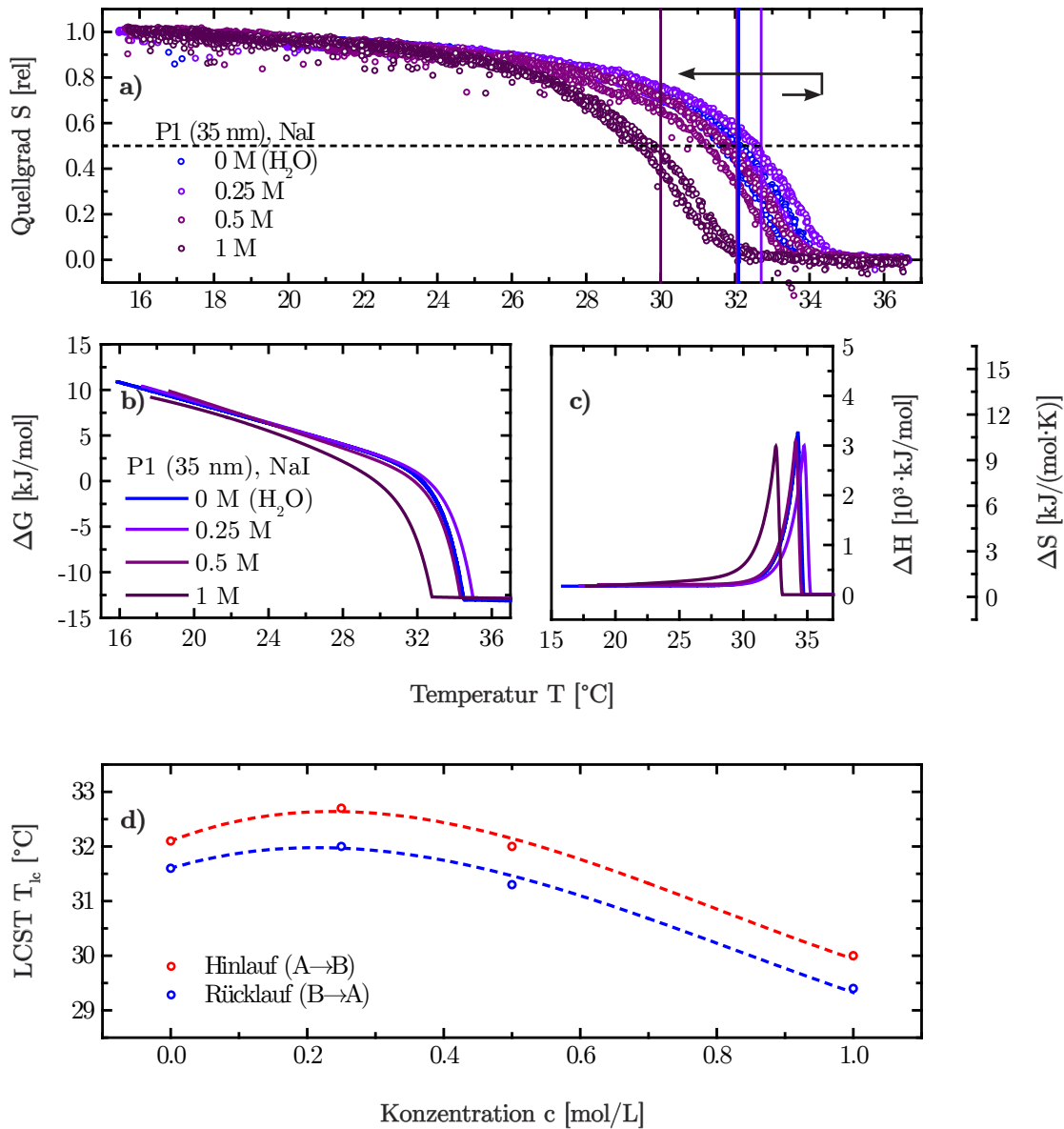


Abbildung 4.59: a) Quellgrad als Funktion der Temperatur aus dem stationären Heiz- und Kühlversuch für die Probe P1 (35 nm) in Wasser und NaI-Lösungen verschiedener Konzentrationen. Vertikale Hilfslinien: Markierung der LCST für den Hinlauf. b) Änderung der freien Enthalpie ΔG . c) Änderung der Schaltenthalpie ΔH und Schaltentropie ΔS . d) Lage der LCST für Hin- und Rücklauf als Funktion der Konzentration. Gestrichelte Linien: Kubischer Polynomfit der Daten.

Tabelle 4.13: Ausgewählte thermodynamische Werte für den Phasenübergang von PNIPAAm in Wasser und NaI-Lösungen verschiedener Konzentrationen bei Raumtemperatur (23°C) und an der LCST des Phasenübergangs der Probe P1 (35 nm) aus Abbildung 4.59.

	Medium	LCST [°C]	$\Delta G_{23^\circ\text{C}}$ [kJ/mol]	ΔG_{lc} [kJ/mol]
	H ₂ O	32.1	6.9 ± 0.2	0 ± 0.05
	NaI (0.25 M)	32.7	7.0 ± 0.2	0 ± 0.05
	NaI (0.5M)	32.1	6.8 ± 0.2	0 ± 0.05
	NaI (1 M)	30.0	6.2 ± 0.2	0 ± 0.05

	Medium	LCST [°C]	$\Delta H_{23^\circ\text{C}}$ [kJ/mol]	ΔH_{lc} [kJ/mol]
	H ₂ O	32.1	175.1 ± 14.4	596.5 ± 11.0
	NaI (0.25 M)	32.7	169.3 ± 15.6	590.1 ± 8.4
	NaI (0.5M)	32.1	170.9 ± 14.5	602.5 ± 9.5
	NaI (1 M)	30.0	205.2 ± 12.6	664.0 ± 11.5

	Medium	LCST [°C]	$\Delta S_{23^\circ\text{C}}$ [J/(mol·K)]	ΔS_{lc} [J/(mol·K)]
	H ₂ O	32.1	568.1 ± 40.9	1953.2 ± 22.6
	NaI (0.25 M)	32.7	560.6 ± 51.9	1944.6 ± 27.6
	NaI (0.5M)	32.1	562.6 ± 47.7	2029.5 ± 22.4
	NaI (1 M)	30.0	672.0 ± 42.0	2181.7 ± 20.5

Die Daten zeigen deutlich, dass es sich nicht um einen linearen Konzentrationseffekt wie bei NaCl handeln kann, sondern um einen Effekt, der vermutlich durch mehrere Prozesse bestimmt wird, die in unterschiedlichen Konzentrationsbereichen dominieren.

Im Fall kleiner Konzentrationen wird die LCST von PNIPAAm durch NaI erhöht, d. h. NaI fördert das Einsalzen von PNIPAAm in Wasser. Dieses Ergebnis stimmt sehr gut mit dem vorgeschlagenen Wechselwirkungsbeitrag der Gruppe van der Vegt et al. überein (siehe Abbildung 2.20, Kapitel 2.2.4). Hier wird aufgrund der weichen Form des Iodions vermutet, dass dieses eine große Affinität zu den unpolaren Isopropylgruppen von PNIPAAm aufweist und eine verbrückende Funktion zwischen den Wassermolekülen und den Isopropylgruppen bildet und somit ein Einsalzen begünstigt wird.

Trotzdem sinkt bei höheren Konzentrationen die LCST wieder. Vermutlich spielt dann diese Wechselwirkung keine Rolle mehr, wenn die Konzentration so groß ist, dass näherungsweise alle Isopropylgruppen mit verbrückenden Iodidionen gesättigt sind. Vermutlich treten stattdessen dann zunehmend Aussalzeffekte als Konkurrenzprozesse auf Basis der indirekten Wechselwirkungsfälle A und B zwischen dem Ion und PNIPAAm auf (siehe Abbildung 2.19). Da die Stärke des Effekts beim Iodidion kleiner ist als beim Bromid- oder Chloridion, ist nur eine schwache Verringerung der LCST erwarten.

4.4.2. Alkohole

In diesem Kapitel soll der Einfluss von Lösungsmittelgemischen, bestehend aus einem einwertigen Alkohol und Wasser, auf das Schaltverhalten von PNIPAAm untersucht werden. Zunächst werden hierzu systematisch die linearen Alkohole MeOH, EtOH und n-PrOH untersucht. Anschließend wird der Einfluss von Lösungsmittelgemischen aus Wasser und verzweigten isomeren Alkoholen am Beispiel von i-PrOH sowie t-BuOH untersucht und mit ihrem jeweiligen linearen Äquivalent n-PrOH bzw. n-BuOH verglichen.

4.4.2.1. Lineare einwertige Alkohole

Es wird jeweils ein 5 Vol% Wasser-Alkohol-Gemisch verwendet. Aufgrund der unterschiedlichen Molgewichte dieser Spezies resultieren somit Konzentrationen in Wasser von 1.3 M, 0.9 M und 0.7 M. In Abbildung 4.60 sind die Ergebnisse zur Thermodynamik aus dem stationären Kühl- und Heizexperiment gezeigt sowie in Tabelle 4.14 die thermodynamischen Größen bei Raumtemperatur (23 °C) und an der LCST zusammengefasst.

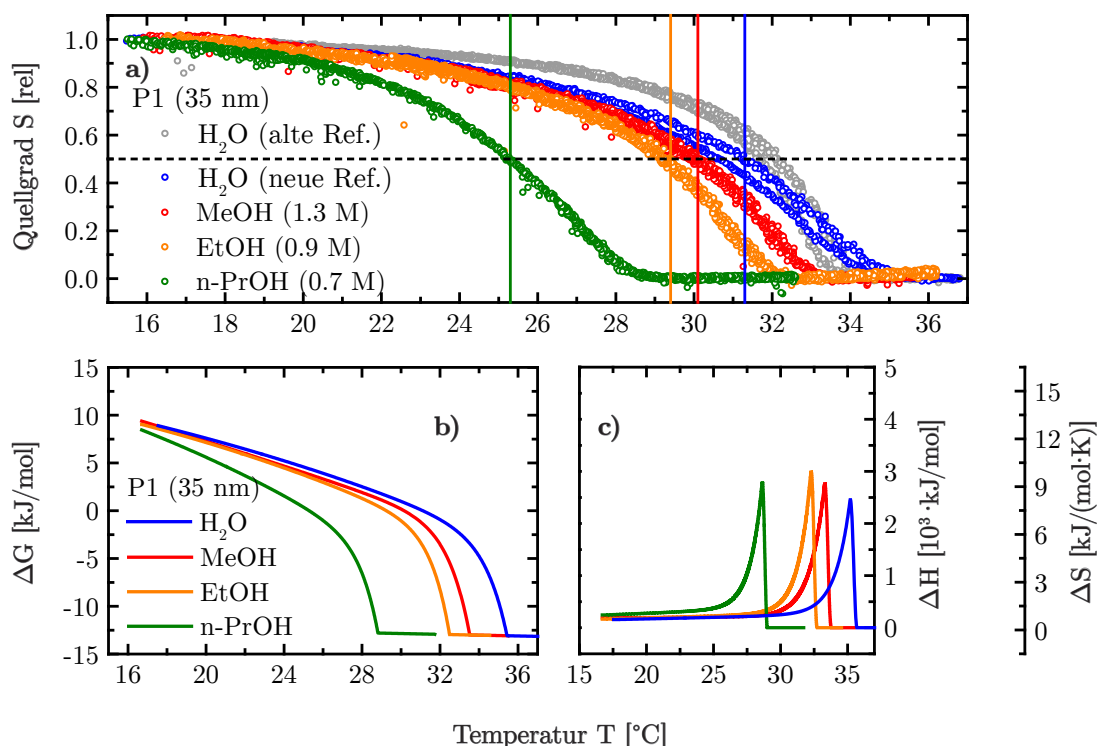


Abbildung 4.60: Thermodynamische Größen für den Phasenübergang von PNIPAAm in Wasser und Wasser-Alkohol-Gemischen der Probe P1 (35 nm). a) Quellgrad als Funktion der Temperatur aus dem stationären Heiz- und Kühlexperiment. Vertikale Hilfslinien: Markierung der LCST für den Hinlauf. b) Änderung der freien Enthalpie ΔG . c) Änderung der Schaltenthalpie ΔH und Schaltentropie ΔS .

Tabelle 4.14: Ausgewählte thermodynamische Werte für den Phasenübergang von PNIPAAm in Wasser und Wasser-Alkohol-Gemischen bei Raumtemperatur (23°C) und an der LCST des Phasenübergangs aus Abbildung 4.60.

	Medium	LCST [°C]	$\Delta G_{23^\circ\text{C}}$ [kJ/mol]	ΔG_{lc} [kJ/mol]
	H ₂ O	31.3	6.1 ± 0.2	0 ± 0.05
	MeOH	30.1	6.0 ± 0.2	0 ± 0.05
	EtOH	29.4	5.1 ± 0.2	0 ± 0.05
	n-PrOH	25.3	2.6 ± 0.1	0 ± 0.05

	Medium	LCST [°C]	$\Delta H_{23^\circ\text{C}}$ [kJ/mol]	ΔH_{lc} [kJ/mol]
	H ₂ O	31.3	187.5 ± 12.3	301.2 ± 8.5
	MeOH	30.1	200.4 ± 11.6	345.3 ± 7.7
	EtOH	29.4	211.0 ± 11.5	373.0 ± 7.4
	n-PrOH	25.3	316.1 ± 10.1	394.9 ± 8.2

	Medium	LCST [°C]	$\Delta S_{23^\circ\text{C}}$ [J/(mol·K)]	ΔS_{lc} [J/(mol·K)]
	H ₂ O	31.3	613.2 ± 33.1	990.0 ± 18.2
	MeOH	30.1	656.4 ± 28.7	1134.6 ± 17.3
	EtOH	29.4	694.9 ± 28.3	1266.6 ± 16.3
	n-PrOH	25.3	1058.5 ± 13.5	1323.3 ± 16.6

Anmerkung: Diese Experimente wurden auf der Probe P1 mit einem zeitlichen Abstand von etwa 6 Monaten nach den Salzexperimenten (Kapitel 4.4.1) durchgeführt. Zur Kontrolle wurde für diese Messreihe eine neue Referenzmessung in Wasser durchgeführt (blaue Kurve). Diese verläuft flacher als die alte Referenzmessung (grau).

Die Daten zeigen, dass die verwendeten Alkohole einen starken Einfluss auf die Lage der LCST und die thermodynamischen Werte ausüben. Mit zunehmender Kettenlänge des Alkohols nimmt die LCST des Systems ab. Sowohl bei Raumtemperatur als auch direkt an der jeweiligen LCST nehmen die Änderungen von Schaltenthalpie ΔH und der Schaltentropie ΔS entlang der homologen Reihe der Alkohole zu. Bei Raumtemperatur nimmt zusätzlich die Änderung der freien Enthalpie ΔG ab.

Insgesamt handelt es sich um einen nicht linearen Effekt. Obwohl die Konzentration von n-PrOH am kleinsten ist, zeigt dieser Alkohol die größte Verschiebung aller thermodynamischen Größen. Die gemessenen Daten demonstrieren systematisch den Effekt der lösungsmittelinduzierten Unlöslichkeit (eng. cononsolvency) an PNIPAAm-Bürsten. Durch die Zugabe eines zweiten guten Lösungsmittels wird das gesamte Gemisch zu einem schlechten Lösungsmittel. Das bedeutet, dass PNIPAAm-Bürsten in Wasser schlechter stabilisiert werden können, sodass die Löslichkeit abnimmt und die LCST sinkt.

Im Gegensatz zu den stationären Heiz- und Kühlexperimenten mit verdünnten Salzlösungen tritt hier jedoch eine Besonderheit auf. In allen Experimenten wird beobachtet, dass bei 5 Vol% Gemischen nahezu keine Hysterese zwischen dem Abkühl- und dem Aufheizast auftritt. Bei einem größeren Alkoholanteil von 20 Vol% wird ferner beobachtet, dass sich beide Pfade der gesamten Quellgradkurve kreuzen. Bei weiteren Heiz- und Abkühlzyklen wird die Quellgradkurve sukzessive zu höheren Temperaturen, d. h. in Richtung der Quellgradkurve von reinem Wasser hin verschoben.

Dies ist eine Problematik, die sehr wahrscheinlich mit der offenen Konstruktion der Probenzelle zusammenhängt. Da das Gemisch in der Zelle bis auf etwa 40 °C erhitzt wird, entweicht die flüchtigere Alkoholkomponente aus dem System in höherer Konzentration. Das zeigt ein einfacher Vergleich der Partialdrücke. Bei Methanol ändert sich der Partialdruck von 133 auf 332 hPa, wenn die Temperatur von 20 auf 40 °C erhöht wird. Bei Wasser hingegen ist es nur 17.5 auf 55 hPa [244]. Der Dampfdruck von Methanol ist um einen Faktor von 6–7 größer als der von Wasser. Mit jedem weiteren Heiz- und Abkühlzyklus wird somit die wässrige Komponente des Gemisches weiter angereichert.

Aus diesem Grund wird hier ein sehr kleiner Alkoholanteil von 5 Vol% verwendet, um den Fehler der Konzentration während des ersten Aufheizzyklus klein zu halten. Der Vergleich vorab mit dem quasistationären Quellgrad aus dem stroboskopischen Experiment aus Abbildung 4.62b) zeigt, dass zumindest bis zur LCST die Kurvenverläufe sehr gut übereinstimmen, sodass zuverlässige Angaben der thermodynamischen Größen unterhalb und an der LCST gewährleistet werden können.

Die Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit dem bereits erläuterten Mechanismus aus Abbildung 2.22, der von Richtering et al. vorgeschlagen wurde [152]. Hier wird angenommen, dass Methanolmoleküle Wasserstoffbrückenbindungen mit der Amidgruppe ausbilden und somit einen Konkurrenzprozess zur Bildung von Wasser-PNIPAAm-Wasserstoffbrückenbindungen darstellen. Durch die Anbindung des Alkoholmoleküls werden die PNIPAAm-Ketten unpolarer und damit unlöslicher in Wasser. Bei n-PrOH ist

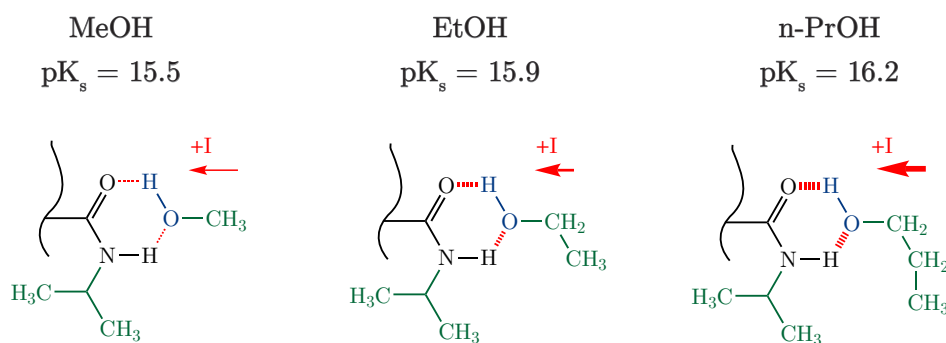


Abbildung 4.61: Modell zur Stabilisierung der Alkohol-Polymer-Bindung von PNIPAAm mit Methanol- (nach [151]), Ethanol- und Propanolmolekülen.

daher die größte LCST-Verschiebung zu erwarten, da es die längste Alkylkette aufweist. Außerdem sollte n-PrOH die stärkste Wechselwirkung innerhalb dieser homologen Reihe zu den Amidgruppen der PNIPAAm-Ketten aufweisen.

Als gute Erklärungsgrundlage dient der induktive Effekt, den die jeweilige Alkylgruppe auf die Hydroxylgruppe des Alkoholmoleküls ausübt. Dieses ist schematisch in Abbildung 4.61 gezeigt. In der Arbeit von Richter et. al [151] wird vermutet, dass der positive induktive Effekt der Alkylgruppe die Elektronendichte am Sauerstoffatom des Alkoholmoleküls, also die negative Partialladung, erhöht. Hierdurch kann eine stärkere intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Sauerstoffatom des Alkohols und dem Sauerstoffatom der Amidgruppe ausgebildet werden. Der positive induktive Effekt ist dabei in n-PrOH größer als in EtOH oder MeOH. Das ist beispielsweise auch der Grund, weshalb n-PrOH den höchsten pK_s -Wert in dieser Reihe aufweist, d. h. n-PrOH im Vergleich zu MeOH eine schlechtere Säure bzw. eine bessere Base ist. Denn durch den positiven induktiven Effekt +I wird auch die Bindung der Hydroxylgruppe stabilisiert. Analoge Betrachtungen können beispielsweise auch für Propansäure ($pK_s = 4.9$) und Methansäure ($pK_s = 3.8$) angestellt werden.

Am Phasenübergang werden sowohl Wasser-Polymer als auch Alkohol-Polymerbindungen aufgebrochen. Da in den Gemischen die Komponente Wasser im Überschuss vorliegt, ist insgesamt nur ein schwacher Effekt zu erwarten. Trotzdem wird hier eine Tendenz innerhalb der homologen Reihe beobachtet.

In Abbildung 4.62 sind die Ergebnisse des stroboskopischen Experiments gezeigt. Die Experimente in Wasser und in MeOH erfolgen bei 6.5, 5.3 und 4.4 mW. Für EtOH wird das Leistungstripel 5.3, 4.4, 3.5 mW verwendet und für n-PrOH die Leistungen 2.7, 1.8 und 1.0 mW. Die Werte für Aktivierungsenergien und Frequenzfaktoren für das Kollabieren und Quellen werden aus dem entsprechenden Arrhenius-Plot (Abbildung 4.63) bestimmt und sind in Tabelle 4.15 zusammengefasst.

Die Ergebnisse zeigen, dass PNIPAAm in den MeOH- und EtOH-Gemischen schneller kollabiert als in entsprechenden n-PrOH-Gemischen und in Wasser. Die Geschwindigkeitskonstanten für das Kollabieren $k_{\text{eff}}^{\text{A} \rightarrow \text{B}}$ verlaufen bei n-PrOH und Wasser insgesamt flacher. Auch bei den Geschwindigkeitskonstanten für das Quellen $k_{\text{eff}}^{\text{B} \rightarrow \text{A}}$ wird beobachtet, dass diese für EtOH und MeOH insgesamt oberhalb jener von Wasser und n-PrOH liegen. Dieses Verhalten spiegelt sich auch in den Aktivierungsenergien E_A und den Frequenzfaktoren A_M aus dem Arrhenius-Plot wieder. Hier wird beobachtet, dass beide Parameter für PNIPAAm im EtOH/Wasser-Gemisch ein Maximum durchlaufen. Die thermokinetischen Werte für PNIPAAm im n-PrOH/Wasser-Gemisch entsprechen hingegen etwa jenen für PNIPAAm im MeOH/Wasser-Gemisch. Ein möglicher Erklärungsansatz für dieses spezifische Schaltverhalten von PNIPAAm in diesen Alkohol/Wasser-Gemischen könnte der Einfluss des Alkohols auf die Gesamtviskosität des Gemisches liefern. Innerhalb der homologen Reihe der linearen Alkohole nimmt im Allgemeinen die Viskosität zu. Dies resultiert daraus, dass mit zunehmender Kettenlänge des Alkyl-

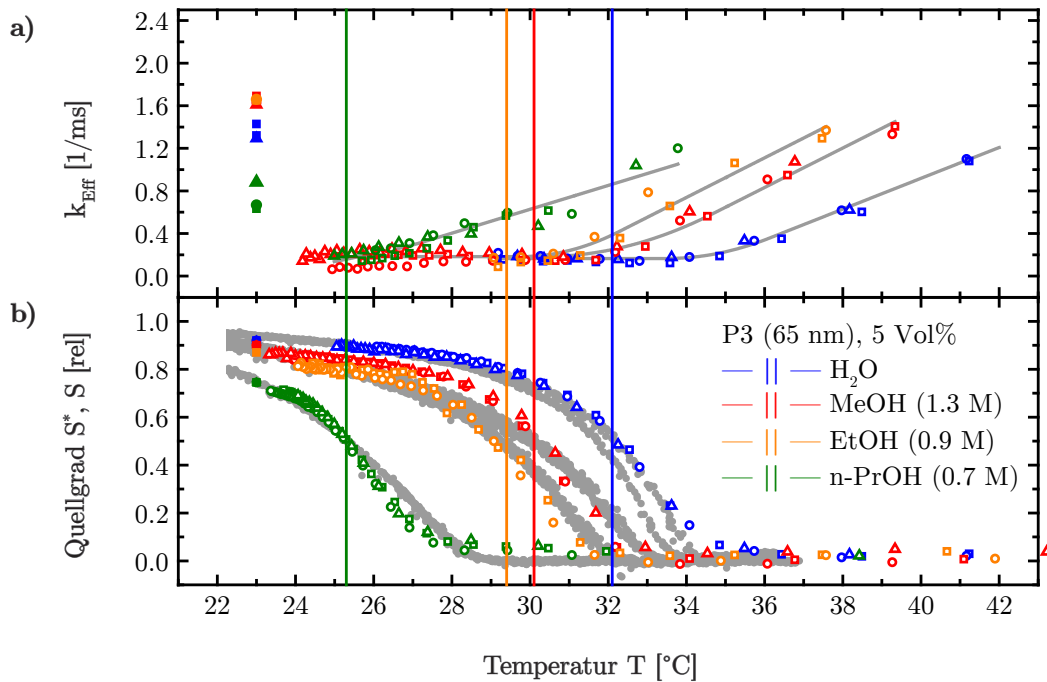


Abbildung 4.62: Stroboskopisches Laserexperiment an der Probe P3 (65 nm) in verschiedenen Wasser-Alkohol-Gemischen bei jeweils der höchsten (Quadrate), mittleren (Kreise) und niedrigsten (Dreiecke) Laserleistung (siehe Text). a) Effektive Geschwindigkeitskonstanten für das Quellen $k_{\text{eff}}^{\text{B} \rightarrow \text{A}}$ (gefüllte Symb.) und Kollabieren $k_{\text{eff}}^{\text{A} \rightarrow \text{B}}$ (leere Symb.). Grau unterlegt: Trendlinien durch die Daten. b) Korrigierter Quellgrad S_0^* bei Raumtemperatur (gefüllte Symb.) und quasistationärer Quellgrad S_∞^* (leere Symb.). Grau unterlegt: Quellgradkurven $S(T)$ aus Abbildung 4.37a) aus dem stationären Heiz- und Kühlexperiment. Vertikale Hilfslinien: Markierung der LCST im Hinlauf.

rests die Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen zwei Molekülen zunehmen und der Einfluss der terminalen Hydroxylgruppe zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen abnimmt. So besitzt Methanol mit $0.5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ eine halb so große Viskosität wie Wasser (etwa $1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$). Das größte Derivat n-PrOH hingegen zeigt mit $2 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ bereits eine doppelt so große Viskosität wie Wasser (alle Angaben bei 25°C , nach [216]).

Gemäß der Stokes-Einstein-Gleichung geht die Viskosität invers proportional in den Diffusionskoeffizienten ein. Bei der Diffusion von PNIPAAm in n-PrOH /Wasser-Gemische sind somit höhere Diffusionsbarrieren und damit ein langsames Schaltverhalten zu erwarten. Es ist jedoch schwierig zu beurteilen, ob es sich hierbei tatsächlich um einen signifikanten Effekt handelt, da lediglich mit 5 Vol% Gemischen gearbeitet wird und der Anteil des Alkohols im Wasser vergleichsweise klein ist.

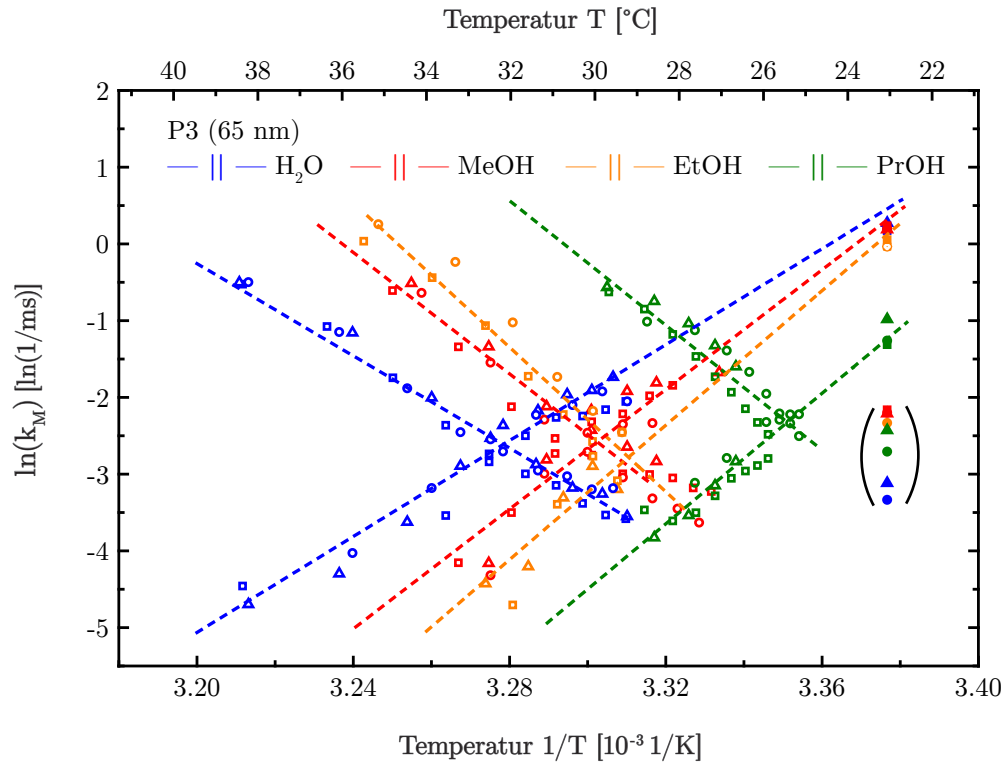


Abbildung 4.63: Arrhenius-Auftragung der Modellgeschwindigkeitskonstanten, die aus k_{eff} und S aus Abbildung 4.29 der Probe P3 (65 nm) in verschiedenen Wasser-Alkohol-Gemischen bei jeweils der höchsten (Quadrate), mittleren (Kreise) und niedrigsten (Dreiecke) Laserleistung berechnet werden. Absteigende Datenpunkte: Logarithmierte Modellkonstanten für das Kollabieren $k_M^{A \rightarrow B}$. Aufsteigend: Logarithmierte Modellkonstanten für das Quellen $k_M^{B \rightarrow A}$. Die Berechnung erfolgt entweder aus $k_{\text{eff}}^{A \rightarrow B}$ (leere Symb.) oder aus $k_{\text{eff}}^{B \rightarrow A}$ (gefüllte Symb.). Gestrichelte Linien: Linearer Fit der Daten mit Gleichung (4.29).

Tabelle 4.15: Zusammenfassung der Aktivierungsenergien und Frequenzfaktoren für das Quellen und Kollabieren aus dem Arrhenius-Plot nach Abbildung 4.63, Probe P3 (65 nm).

	Kollabieren ($k_M^{A \rightarrow B}$)			Quellen ($k_M^{B \rightarrow A}$)		
	E_A [kJ/mol]	$\ln(A_M)$ [ln(1/ms)]	A_M [1/ms]	E_A [kJ/mol]	$\ln(A_M)$ [ln(1/ms)]	A_M [1/ms]
H ₂ O	249.8 ± 6.5	95.8 ± 2.5	$4.0 \cdot 10^{41}$	-259.8 ± 9.3	-105.1 ± 3.7	$4.4 \cdot 10^{-45}$
MeOH	328.9 ± 25.4	128.1 ± 0.1	$4.2 \cdot 10^{55}$	-324.1 ± 17.1	-131.3 ± 6.8	$9.1 \cdot 10^{-58}$
EtOH	391.4 ± 31.3	153.1 ± 12.4	$2.9 \cdot 10^{66}$	-364.2 ± 25.9	-147.8 ± 10.3	$6.4 \cdot 10^{-65}$
n-PrOH	317.8 ± 26.4	133.8 ± 10.6	$1.3 \cdot 10^{58}$	-323.7 ± 19.1	-124.9 ± 7.7	$1.2 \cdot 10^{-63}$

4.4.2.2. Verzweigte einwertige Alkohole

Abschließend sollen in diesem Kapitel die Ergebnisse zur Untersuchung der Strukturi-somerie gezeigt werden. Dazu werden die einfach verzweigten Strukturisomere i-PrOH und t-BuOH mit ihrem jeweils linearen unverzweigtem Äquivalent n-PrOH und n-BuOH verglichen. Für die erste Kombination wird wieder eine Konzentration von 5 Vol% verwendet. Um n-BuOH experimentell erfassen zu können, wurden 3 Vol% verwendet.

Die Ergebnisse zur Änderung der thermodynamischen Parameter wird mit einem stationären Kühl- und Heizexperiment durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.64 dargestellt und Tabelle 4.16 zusammengefasst. Die Ergebnisse zeigen, dass die Quellgradkurve bei 3 Vol% n-BuOH schon so weit verschoben ist, dass bei Raumtemperatur bereits die Hälfte gequollen ist. Dies führt auch dazu, dass in diesem Fall erstmals ΔG bereits bei Raumtemperatur (23°C) negativ ist.

Nach dem Erklärungsansatz, mit welchem bereits im vorherigen Kapitel die Verschiebung innerhalb der homologen Reihe von MeOH bis n-PrOH erklärt wird, kann auch die beson-

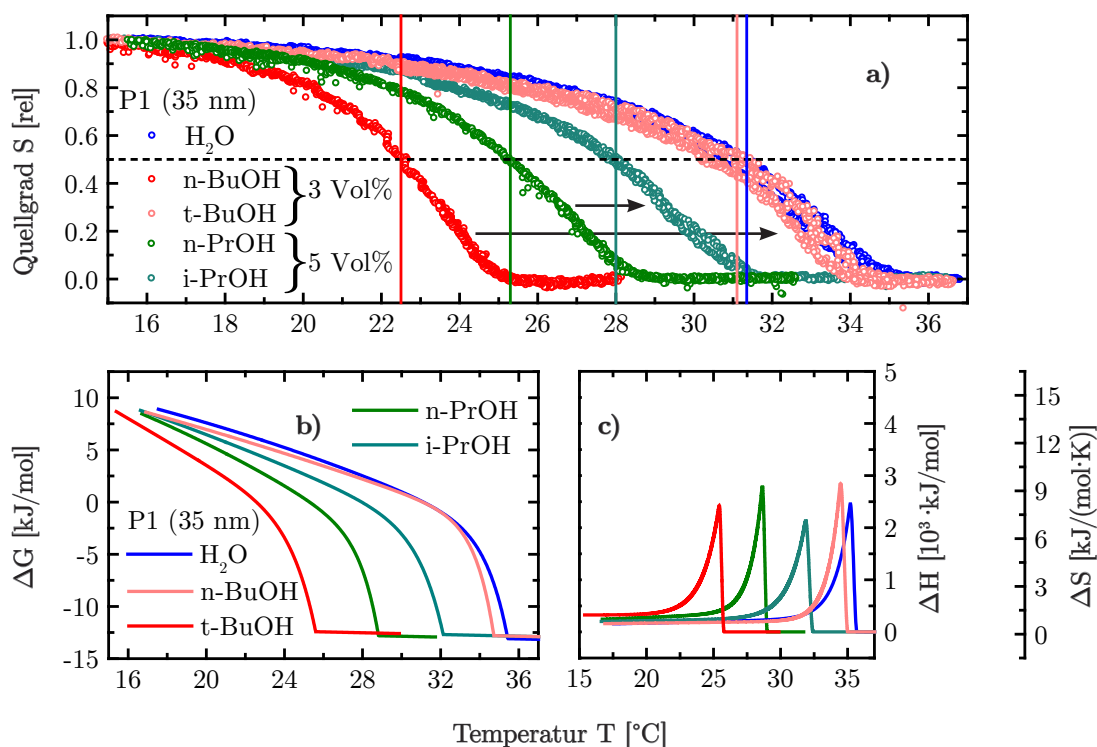


Abbildung 4.64: Quellgrad als Funktion der Temperatur aus dem stationären Heiz- und Kühlexperiment für die Probe P1 (35 nm) in Wasser und Alkohol-Wasser-Gemischen. Verwendet werden die linearen primären Alkohole n-PrOH und n-BuOH sowie die verzweigten Strukturisomere i-PrOH und t-BuOH. Vertikale Hilfslinien: Markierung der LCST für den Hinlauf. b) Änderung der freien Enthalpie ΔG . c) Änderung der Schaltenthalpie ΔH und Schaltentropie ΔS .

Tabelle 4.16: Ausgewählte thermodynamische Werte für den Phasenübergang von PNIPAAm in Wasser und Wasser-Alkohol-Gemischen bei Raumtemperatur (23°C) und bei der LCST des Phasenübergangs aus Abbildung 4.64.

	Medium	LCST [°C]	$\Delta G_{23^\circ\text{C}}$ [kJ/mol]	ΔG_{lc} [kJ/mol]
	H ₂ O	31.3	6.1 ± 0.2	0 ± 0.05
	t-BuOH	31.1	5.2 ± 0.1	0 ± 0.05
	n-BuOH	22.5	-0.9 ± 0.05	0 ± 0.05
	i-PrOH	28.0	4.2 ± 0.1	0 ± 0.05
	n-PrOH	25.3	2.6 ± 0.1	0 ± 0.05

	Medium	LCST [°C]	$\Delta H_{23^\circ\text{C}}$ [kJ/mol]	ΔH_{lc} [kJ/mol]
	H ₂ O	31.3	187.5 ± 9.9	301.2 ± 8.5
	t-BuOH	31.1	178.1 ± 7.4	288.7 ± 9.0
	n-BuOH	22.5	617.8 ± 1.4	512.0 ± 8.1
	i-PrOH	28.0	230.7 ± 6.3	331.0 ± 8.4
	n-PrOH	25.3	316.1 ± 4.1	394.9 ± 8.2

	Medium	LCST [°C]	$\Delta S_{23^\circ\text{C}}$ [J/(mol·K)]	ΔS_{lc} [J/(mol·K)]
	H ₂ O	31.3	613.2 ± 33.1	990.0 ± 18.2
	t-BuOH	31.1	583.8 ± 24.6	948.8 ± 20.9
	n-BuOH	22.5	2088.9 ± 5.0	1731.5 ± 22.0
	i-PrOH	28.0	764.6 ± 20.8	1099.4 ± 15.0
	n-PrOH	25.3	1058.5 ± 13.5	1323.3 ± 16.6

ders starke LCST-Verschiebung durch n-BuOH verstanden werden. Das Molekül weist den größten Alkylrest in der bisher untersuchten homologen Reihe auf. Damit bildet es mit PNIPAAm unpolare Aggregate, die in Wasser schlecht stabilisiert werden können.

Im Gegensatz dazu zeigt sich jedoch sehr deutlich, dass die jeweiligen verzweigten Strukturisomere in der gleichen Konzentration die LCST weitaus weniger zu tiefen Temperaturen verschieben. Bei t-BuOH entspricht die Quellgradkurve nahezu der in reinem Wasser und auch die thermodynamischen Größen sind sehr ähnlich. Die Strukturisomere besitzen zwar ebenfalls einen großen unpolaren Alkylrest. Die Ergebnisse lassen jedoch den Schluss zu, dass vermutlich die Ausbildung einer Polymer-Alkohol-Bindung erschwert stattfindet, da die Hydroxylgruppe in der verzweigten Struktur sterisch abgeschirmt ist. Bei t-BuOH ist dieser Effekt offenbar so stark, dass dieses Molekül auf die Thermodynamik des Phasenübergangs nahezu keinen Einfluss ausüben kann.

4.4.3. Nanopartikel und Proteine

Abschließend wurden stroboskopische Experimente zur Untersuchung des Schaltverhaltens von PNIPAAm-Bürsten in Kolloiden mit dispergierten Goldnanopartikeln und wässrigen BSA-Lösungen durchgeführt. Hierzu wird die Probe P9a (68 nm) verwendet. Es werden sowohl citratstabilisierte, als auch ligandenfreie, durch Laserablation hergestellte Goldnanopartikel verwendet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.65 gezeigt.

Es zeigt sich, dass die verwendeten Goldnanopartikeldispersionen keinen Einfluss auf das Schaltverhalten von PNIPAAm-Bürsten ausüben. Eine abschließende Messung in reinem Wasser bestätigt, dass sich das Schaltverhalten während der gesamten Serie nicht verändert. Auch bei BSA-Lösungen wird dieses Ergebnis beobachtet.

Die Ergebnisse bestätigen experimentell den bereits diskutierten Antifoulingcharakter von PNIPAAm (siehe Kapitel 2.2.6). Die dort diskutierten Arbeiten zeigen, dass nur sehr schwache elektrostatische Wechselwirkungen von PNIPAAm mit Proteinen und Goldnanopartikeln beobachtet werden, da es sich um ein elektrisch neutrales, ungeladenes Polymer handelt.

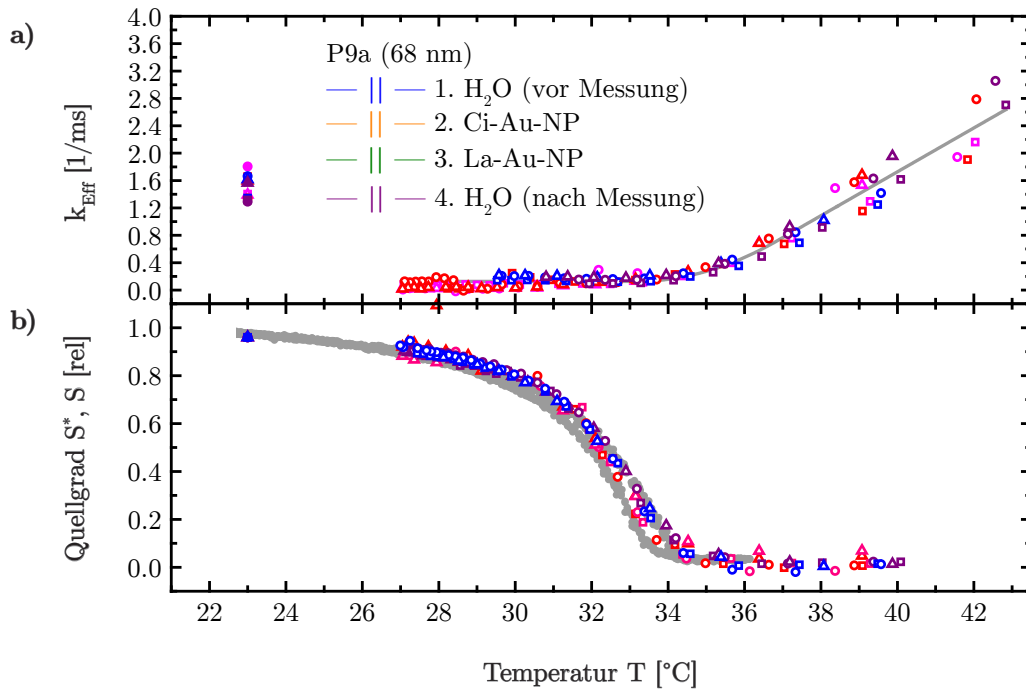


Abbildung 4.65: Stroboskopisches Lasereperiment an der Probe P9a (68 nm) in Goldnanopartikeldispersionen bei $P = 6.5 \text{ mW}$ (Quadrate), 5.5 mW (Kreise) und 4.4 mW (Dreiecke). a) Effektive Geschwindigkeitskonstanten für das Quellen $k_{\text{Eff}}^{\text{B} \rightarrow \text{A}}$ (gefüllte Symb.) und Kollabieren $k_{\text{Eff}}^{\text{A} \rightarrow \text{B}}$ (leere Symb.). Grau unterlegt: Trendlinie durch die Daten. b) Korrigierter Quellgrad S_0^* bei Raumtemperatur (gefüllte Symb.) und quasistationärer Quellgrad S_{∞}^* (leere Symb.). Grau unterlegt: Quellgradkurve $S(T)$ der Probe P1 (35 nm) aus dem stationären Heiz- und Kühlexperiment.

4.5. Ausblick

Kinetik und Thermodynamik von PDMAEMA in Wasser

Im letzten Kapitel wurde gezeigt, dass es sich bei PNIPAAm um ein Polymer handelt, dessen Schaltverhalten weitestgehend resistent gegenüber dem Einfluss von Proteinen, Goldnanopartikeln und pH-Wert ist. In diesem Kapitel werden ausblickend erste Ergebnisse zum Schaltverhalten des zweiten Polymersystems PDMAEMA zusammengefasst. Eine detaillierte Diskussion aller Ergebnisse erfolgt in [245]. Bei diesem System sind größere Effekte in Hinsicht auf die externen Parameter zu erwarten, welche auf das Schaltverhalten von PNIPAAm-Bürsten keinen Einfluss zeigen. In Kapitel 2.2.3.2 wurde hierzu bereits erläutert, dass es sich bei PDMAEMA um einen Polyelektrolyten handelt, welcher sowohl pH-Sensitivität als auch ein thermoresponsives Verhalten zeigt.

Zunächst wird das Schaltverhalten von PDMAEMA-Bürsten in Wasser gezeigt und mit dem der PNIPAAm-Bürsten verglichen. Anschließend wird der Einfluss des pH-Werts sowie das Schaltverhalten in Goldnanopartikeldispersionen und BSA-Lösungen gezeigt.

4.5.1. Schaltverhalten in Wasser

Zunächst soll die Thermodynamik des Phasenübergangs von PDMAEMA-Bürsten in Wasser mit einem lokalen stationären Laserexperiment am Beispiel der Probe P14 (55 nm) untersucht werden und mit der PNIPAAm-Probe P3 (65 nm) verglichen werden. Dazu sind in Abbildung 4.66 die stationären Schaltstrukturen auf beiden Proben bei einer Laserleistung von $P = 6.5$ mW sowie das entsprechende radiale Linienprofil gezeigt.

Anhand der lichtmikroskopischen Aufnahmen zeigt sich, dass die Schaltstrukturen bei gleicher Laserleistung im Fall von PDMAEMA-Bürsten deutlich kleiner sind, d. h. die LCST muss für das System höher liegen. Aufgrund der kleineren Schaltstruktur wird daher für alle folgenden stroboskopischen Experimente mit PDMAEMA-Bürsten das Wasserimmersionsobjektiv mit 40facher Vergrößerung verwendet.

Das radial gemittelte Linienprofil zeigt, dass es sehr schwierig ist, für PDMAEMA-Bürsten eine exakte LCST anzugeben, da es sich um einen stark verbreiterten Übergang handelt und der Plateaubereich selbst nur sehr klein ist. Aufgrund der hohen Schalttemperatur versagt bei diesem System auch die Korrelation mit Temperaturprofilen, welche mit PNIPAAm bestimmt wurden, da es für den inneren Bereich nicht mehr zutrifft (siehe Kapitel 4.1.2.3). Für die Auswertung stroboskopischer Experimente mit PDMAEMA werden daher die Temperaturprofile verwendet, die auf Basis der Schmelzpunktstandards bestimmt wurden. Bei $S = 0.5$ des Linienprofils ergibt sich unter Verwendung des

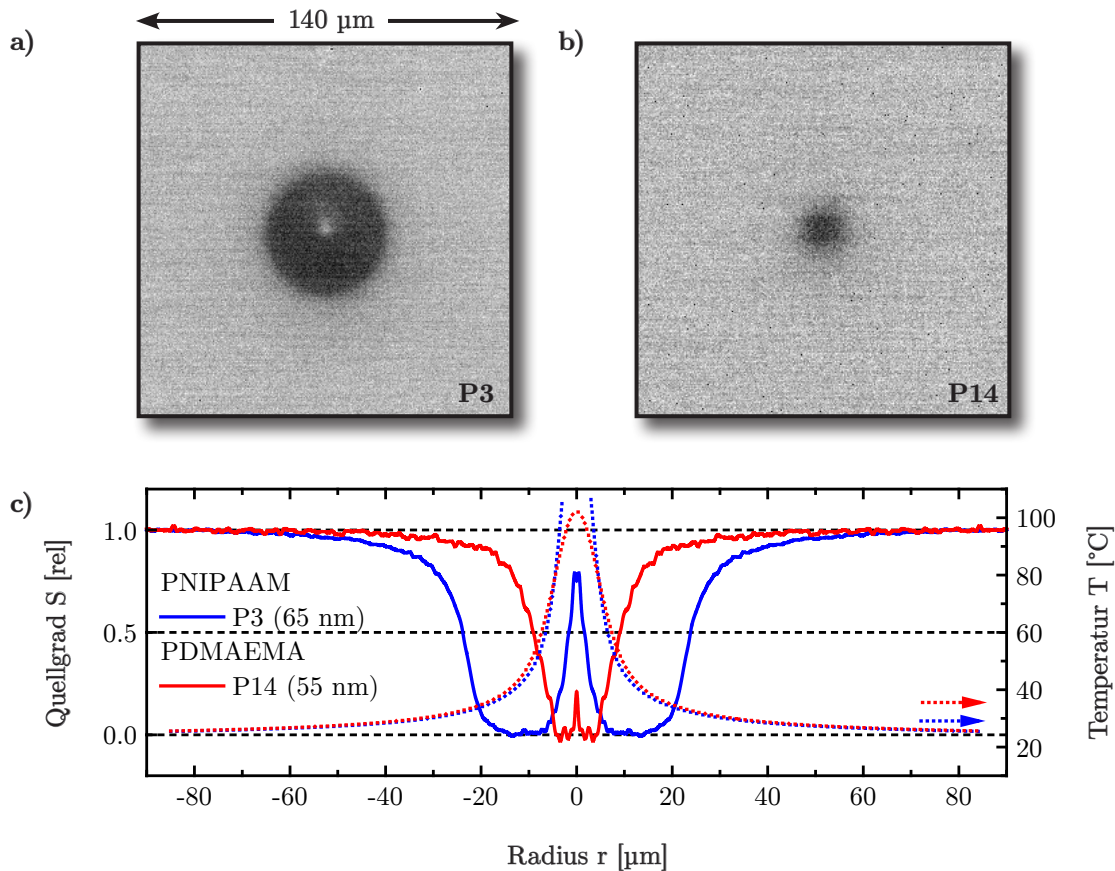


Abbildung 4.66: a) und b) Hintergrundkorrigierte lichtmikroskopische Aufnahme der stationären Schaltstrukturen für die PNIPAAm-Probe P3 (65 nm) und der PDMAEMA-Probe P14 (55 nm) bei $P = 6.5 \text{ mW}$. c) Radial gemittelte Linienprofile für a) (rot) und b) (blau) und Temperaturprofile (gepunktete Linien) bei $P = 6.5 \text{ mW}$ aus der stationären PNIPAAm-Analyse (blau) und aus den Carbonsäuren (rot).

entsprechenden Temperaturprofils für die PDMAEMA-Bürste eine LCST von etwa 50°C . Das entspricht in guter Näherung dem Temperaturbereich, welcher in der Literatur für PDMAEMA-Hydrogele in Reinstwasser diskutiert wird [106]. Der tatsächliche Plateaubereich wird jedoch erst bei etwa 90°C erreicht.

Deshalb kann das PDMAEMA-System auch nicht ohne Weiteres mit dem experimentellen Aufbau untersucht werden, wie es bei PNIPAAm erfolgte. Mit dem Thermistor B ist es zwar möglich, Temperaturen auch in diesem Bereich zu messen, jedoch ist das offene Design der bisherigen Temperaturzelle und die begrenzte Heizleistung des Heizdrahts für diese Experimente nicht ausgelegt. Deshalb wurden erste Konzepte zur Entwicklung einer neuen geschlossenen Zelle mit stärkeren Heizwiderständen umgesetzt [245]. Erste Experimente bestätigen den verbreiterten Phasenübergang von PDMAEMA aus dem lokalen stationären Laserexperiment. Jedoch bedarf es hier weiterer Optimierung der Zelle. Zum einen reicht die Heizleistung der Widerstände nicht aus, um den kollabierten

Endzustand der PDMAEMA-Bürste zu erreichen. Zum anderen treten Schwierigkeiten auf, eine Messung störungsfrei über den Messzeitraum unter Kontrolle zu halten. Bei den hohen Temperaturen resultiert beispielsweise eine massive Wärmeabstrahlung an das Mikroskop und die optischen Einbauten. Aufgrund dieser experimentellen Schwierigkeiten beschränkt sich die Diskussionen auf Ergebnisse daher die lokalen stationären und stroboskopischen Laserexperimente.

Die ersten Ergebnisse der stationären Laserexperimente zeigen, dass PDMAEMA ein teilweise irreversibles Schaltverhalten aufweist. In Abbildung 4.67 ist dieser Effekt anhand von drei lichtmikroskopischen Aufnahmen veranschaulicht.

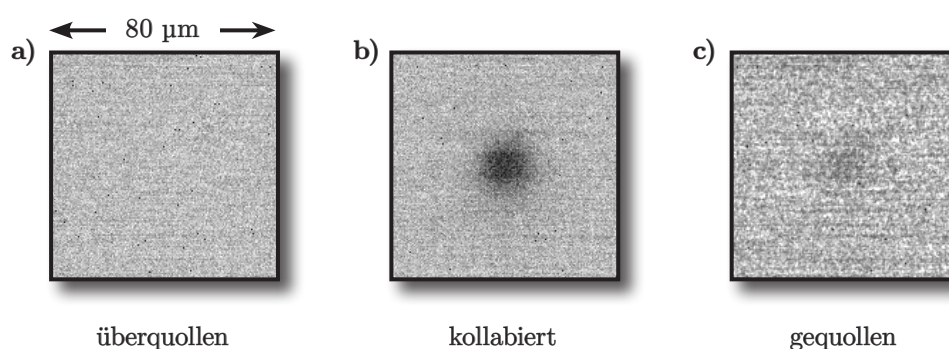


Abbildung 4.67: Hintergrundkorrigierte lichtmikroskopische Aufnahmen der PDMAEMA-Bürste P14 (55 nm). a) Unmanipulierte Oberfläche nach Benetzung mit Wasser. b) Schaltstruktur manipuliert mit cw-Laserlicht bei $P = 6.5 \text{ mW}$. c) Irreversibel gebildete Schaltstruktur nach Ausschalten des Lasers (Aufnahme wird kontrastverstärkt und mit einem Gaußfilter geglättet).

In a) ist eine native, mit Wasser benetzte Stelle der PDMAEMA-Bürste gezeigt. Diese zeigt eine typische Schaltstruktur in b), wenn diese mit cw-Laserlicht manipuliert wird. Beim Ausschalten des Lasers bleibt jedoch eine schwache Verfärbung an der Oberfläche bestehen, welche auch nach längerem Warten nicht in den Zustand von a) übergeht. Auch die Manipulation der PNIPAAm-Bürste mit wenigen kurzen Laserpulsen führt zum immer zum Zustand c). Erst das Trockenlegen und erneute Benetzen dieser Stelle mit frischem Wasser führt an dieser gleichen Stelle wieder zum Zustand a).

In Kapitel 2.2.3.2 wurde bereits eine Arbeit erläutert, welche bei PDMAEMA-Gelen über ein teilweise irreversibles Schaltverhalten berichtet und diesen Effekt durch ein Überspringen beim Quellen, also durch ein Überquellen erklärt. Die Ergebnisse dieser Arbeit legen erstmals den Schluss nahe, dass auch PDMAEMA-Bürsten vermutlich diesen Effekt zeigen. Bei dem Zustand A handelt es sich wahrscheinlich um den übergequollenen Zustand von PDMAEMA, in welchem die DMAEMA-Kettensegmente in der gestreckten Konformation vorliegen. Weil die Seitenketten in der gestreckten Konformation sterisch mehr Platz beanspruchen, ist die resultierende Schichtdicke nach dem Benetzen mit Wasser

am höchsten. Anhand von Abbildung 2.17 wurde bereits schematisch gezeigt, dass nur wenig Energie benötigt wird, damit das System in den eigentlichen gequollenen Zustand übergeht, in welchem die DMAEMA-Kettensegmente in der zyklischen Ringkonformation vorliegen. Durch das Einschalten des Lasers in Aufnahme b) wird die Temperatur an der Oberfläche genug erhöht, sodass simultan beide Prozesse induziert werden, d. h. die Ketten der Bürste kollabieren und gleichzeitig wechseln die DMAEMA-Segmente von der gestreckten Konformation in die zyklische Ringkonformation. In c) wird der Laser wieder ausgeschaltet und der Phasenübergang erneut induziert. Jedoch verbleiben die Seitenketten irreversibel in der zyklischen Konformation, weil es sich um die thermodynamisch günstigere Konformation handelt. Der überquollene Zustand in Aufnahme a) kann nicht mehr erreicht werden. Da die Umgebung während des gesamten Prozesses unmanipuliert bleibt, kann in c) der gequollene Bereich im Zentrum, wo vorher die Schaltstruktur erzeugt wurde, von der unveränderten überquollenen Umgebung unterschieden werden. Der schwache Kontrast zwischen beiden Bereich lässt jedoch den Schluss zu, dass der Höhenunterschied zwischen beiden Zuständen klein ist im Vergleich zur Höhenänderung, die beim Phasenübergang stattfindet.

In allen Folgenden stroboskopischen Experimenten soll der reversible Phasenübergang zwischen dem kollabierten und dem gequollenen Zustand untersucht werden und nicht die irreversible Konformationsänderung der DMAEMA-Seitenketten. Als Hintergrund dient daher der gequollene Zustand in c). In Abbildung 4.68 ist das Ergebnis eines stroboskopischen Experimentes der PDMAEMA-Bürste P15 (55 nm) zusammen mit dem Experiment von PNIPAAm aus Abbildung 4.26 gezeigt.

Anhand des quasistationären Quellgrads S^* kann hier noch einmal deutlich gezeigt werden, dass der Phasenübergang stark verbreitert ist und sich nahezu linear über den gesamten Messbereich erstreckt. Dieses Ergebnis lässt den Schluss zu, dass PDMAEMA im Gegensatz zu PNIPAAm praktisch keinen kooperativen Effekt zeigt. Bei PNIPAAm induziert die Anbindung eines ersten Wassermoleküls eine Reorganisation der benachbarten Isopropylgruppen und schafft somit einen Freiraum für neue Wassermoleküle. Wassermoleküle bilden entlang der PNIPAAm-Kette Domänen aus, in denen Wassermoleküle wie in einer Perlenkette angebunden werden. Daraus resultiert ein scharfer Phasenübergang, bei welchem alle Wassermoleküle an der kritischen Temperatur gleichzeitig freigesetzt werden. Die Ergebnisse hier sprechen dafür, dass Wassermoleküle keine Domänen entlang einer PDMAEMA-Kette bilden, sondern beim Quellen verteilt an der Kette koordinieren und diese Bindungen beim Kollabieren statistisch wieder aufgebrochen werden. Vermutlich ist dies auf eine sterischen Hinderung der zyklischen DMAEMA-Seitenketten zurückzuführen. Die Ergebnisse zur Schaltkinetik aus Abbildung 4.68a) zeigen, dass die PDMAEMA-Bürste schneller schaltet als das entsprechende PNIPAAm-System. Die effektiven Geschwindigkeitskonstanten für das Quellen $k_{\text{Eff}}^{\text{B} \rightarrow \text{A}}$ sind bei PDMAEMA etwa um einen Faktor 4 größer und die Geschwindigkeitskonstanten für das Kollabieren $k_{\text{Eff}}^{\text{A} \rightarrow \text{B}}$ sind bei PDMAEMA zu höheren Temperaturen verschoben. Werden diese Daten

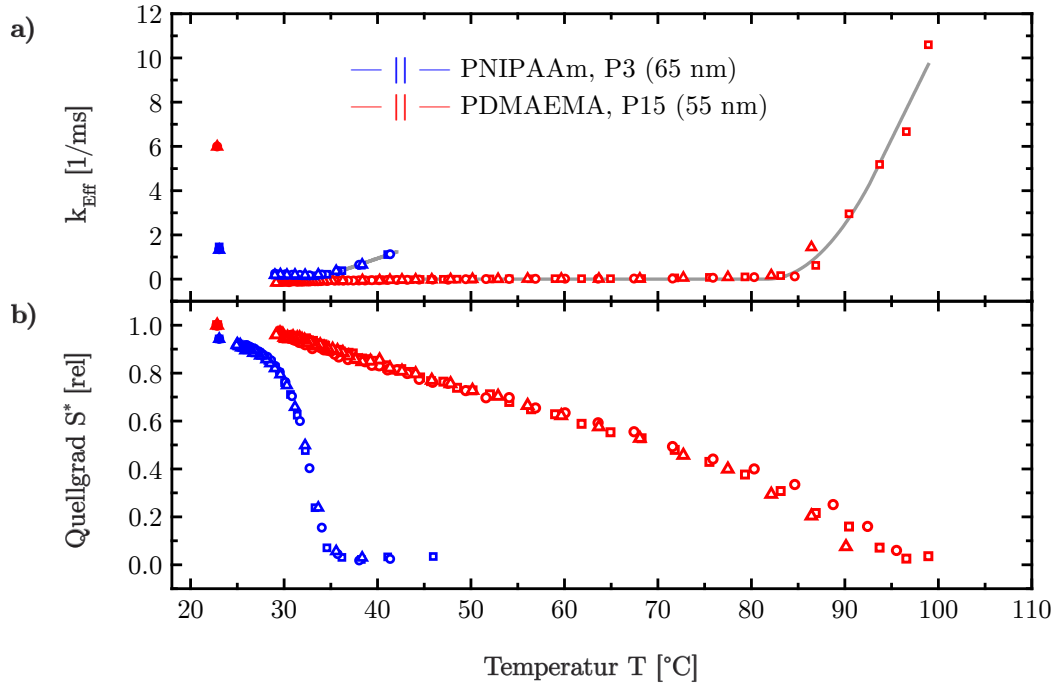


Abbildung 4.68: Stroboskopisches Lasereperiment an der PNIPAAm-Probe P3 (65 nm) und der PDMAEMA-Probe P15 (55 nm) bei $P = 6.5$ mW (Quadrate), 5.5 mW (Kreise) und 4.4 mW (Dreiecke). a) Effektive Geschwindigkeitskonstanten für das Quellen $k_{\text{eff}}^{\text{B} \rightarrow \text{A}}$ (gefüllte Symb.) und Kollabieren $k_{\text{eff}}^{\text{A} \rightarrow \text{B}}$ (leere Symb.). Grau unterlegt: Trendlinien durch die Daten. b) Quellgrad S_0^* bei Raumtemperatur (gefüllte Symb.) und quasistationärer Quellgrad S_{∞}^* (leere Symb.). S_0^* wird nur bei PNIPAAm an das stationäre Heiz- und Kühleperiment angepasst (siehe Text).

relativ zur LCST übereinander gelegt, zeigt sich auch hier, dass die Geschwindigkeitskonstanten für das Kollabieren $k_{\text{eff}}^{\text{A} \rightarrow \text{B}}$ bei PDMAEMA etwa um einen Faktor 3–4 größer sind als bei PNIPAAm.

Es ist schwierig anhand der chemischen Struktur von PNIPAAm und PDMAEMA Rückschlüsse auf dieses Schaltverhalten zu ziehen. Ausgeschlossen ist jedoch, dass es sich um einen Schichtdicken- oder Pfropfdichteeffekt handelt. Zum einen ist der Schichtdickenunterschied mit 10 nm zu klein, um einen Effekt auf die Schaltgeschwindigkeit zu erwarten (siehe Kapitel 2.2.2 und 4.3.2). Ferner sollten beide Systeme eine vergleichbare Pfropfdichte aufweisen, da diese Systeme unter identischen Vorbedingungen hergestellt werden. Für PDMAEMA ist sogar eine langsamere Schaltgeschwindigkeit zu erwarten, wenn die Pfropfdichte einen Einfluss ausüben sollte. Denn für die PDMAEMA-Bürste wird 16 Mal mehr Polymerisationszeit benötigt (siehe Anhang 6.1.1) um eine vergleichbare Schichtdicke herzustellen, sodass bei PDMAEMA ein kontrollierteres Wachstum zu erwarten ist. Bereits in Kapitel 4.3.3 wurde argumentiert, dass ein kontrollierteres Wachstum zu langsam schaltenden Bürsten führt. PDMAEMA schaltet jedoch schneller als PNIPAAm, sodass dieser Effekt vermutlich auf strukturelle Unterschiede zurückzuführen ist.

4.5.2. Einfluss des pH-Werts

Das Schaltverhalten von PDMAEMA-Bürsten wird bei pH-Werten von 4 und 10 untersucht und mit der Messung in Wasser bei pH 7 verglichen. Erste Versuche haben gezeigt, dass der pH-Wert einen starken Einfluss auf die Schichtdicke der Polymerbürste und auf die Morphologie der Oberfläche ausübt. Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 4.69a) Error-Signale sowie in b) Höhenprofile entsprechender AFM-Topografien gezeigt. Untersucht wird die trockene mikrostrukturierte PDMAEMA-Probe P16, welche nacheinander mit Wasser, HCl und NaOH-Lösung behandelt wurde.

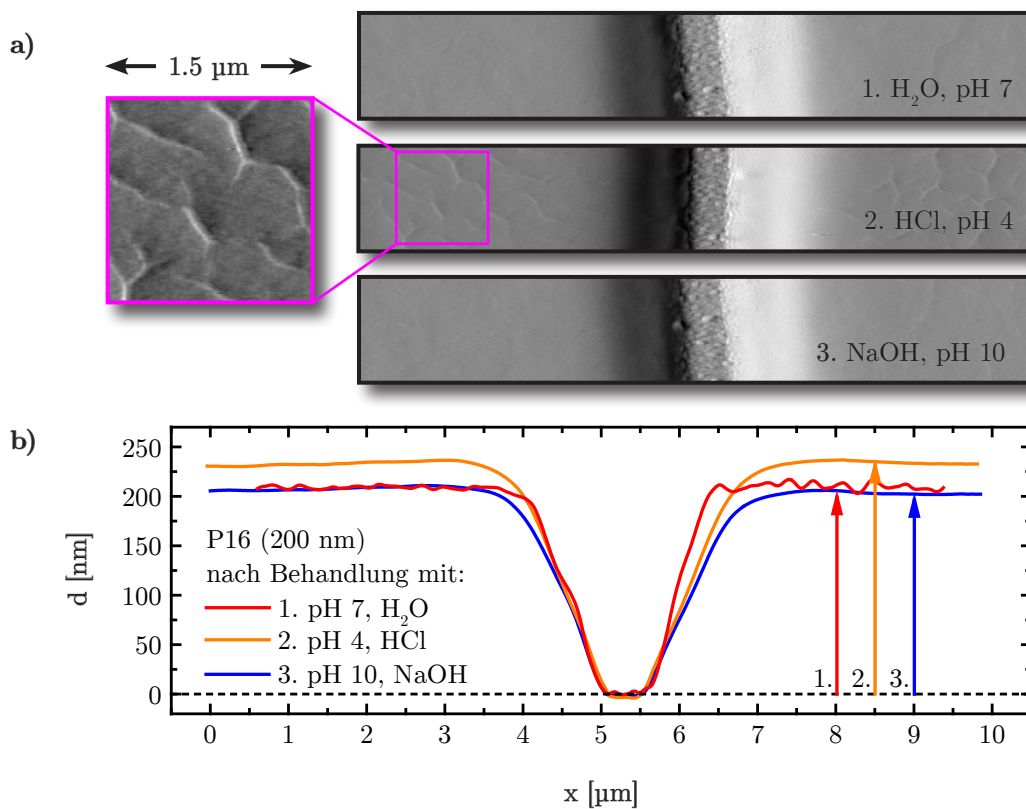


Abbildung 4.69: a) Error-Signale und b) Höhenprofile der Topografien der trockenen PDMAEMA-Probe P16 jeweils nach unterschiedlichen Behandlungsschritten, in Wasser bei pH 7, in wässriger HCl bei pH 4 (mit vergrößertem Ausschnitt) und in wässriger NaOH bei pH 10. Gezeigt ist ein laserstrukturierter Ausschnitt der Oberfläche, welcher mit $P = 200 \text{ mW}$, $5000 \text{ } \mu\text{m/s}$ und $\lambda = 532 \text{ nm}$ strukturiert wurde.

Die Behandlung der Probe mit HCl-Lösung zeigt, dass die Schichtdicke von etwa 200 nm auf 240 nm zunimmt. Anhand der Ableitung der Topografie zeigt sich darüber hinaus, dass sich an der Oberfläche verzweigte Domänen (siehe Ausschnitt) bilden. Aus der Topografieinformation kann entnommen werden, dass es sich hierbei um Erhebungen handelt mit einer Höhe von etwa 3–4 nm.

Durch die Behandlung mit NaOH-Lösung bei pH 10 in Schritt 3 nimmt die Schichtdicke wieder auf das Ausgangsniveau bei etwa 200 nm ab. Gleichzeitig verschwinden auch die Erhebungen an der Oberfläche.

In Kapitel 2.2.3.2 wurde bereits erläutert, dass PDMAEMA ein Polyelektrolyt ist und der Protonierungsgrad des Systems empfindlich vom pH-Wert abhängt. Bei pH 4 sind nahezu alle DMAEMA-Segmente einer Kette protoniert. In der protonierten Variante liegt das Konformationsgleichgewicht vollständig auf der Seite der linearen gestreckten Konformation, da es zu einer elektrostatischen Abstoßung der positiven Ladung an den Stickstoffatomen kommt (siehe Abbildung 2.16). Im trockenen Zustand ist daher für dieses System eine dickere Schichtdicke zu erwarten, da die protonierten Ketten im kollabierten Zustand mehr Platz beanspruchen bzw. weniger dicht gepackt sind. Die elektrostatische Abstoßung der Ketten könnte auch die Bildung der Erhebungen an der Oberfläche erklären, da im Gegensatz zu einer glatten Oberfläche das System versucht, Energie zu minimieren.

Im Gegensatz dazu beträgt der Protonierungsgrad bei pH 7 nur etwa 10 % und bei pH 10 ist dieser 0 %. Nach der Behandlung in Wasser bzw. NaOH-Lösung liegen die PDMAEMA-Ketten quasi unprotoniert vor. In der unprotonierten Variante liegt das Konformationsgleichgewicht in der trockenen kollabierten Bürste auf der Seite der zyklischen Ringstruktur. Wie im letzten Kapitel gezeigt, erfolgt ein Konformationswechsel nur, wenn die Polymerbürste mit Wasser benetzt und in den überquollenen Zustand überführt wird. Sobald die Polymerbürste geschaltet wird, liegen die DMAEMA-Seitenketten jedoch auch wieder in der zyklischen Ringkonformation vor und können im kollabierten Zustand dichter gepackt werden, da es zu keiner elektrostatischen Abstoßung kommt. Hieraus resultiert eine kleinere trockene Schichtdicke als nach der Behandlung mit HCl.

Aus den Ergebnissen ist festzuhalten, dass DMAEMA-Segmente in der gestreckten linearen Form vorliegen, wenn bei niedrigen pH-Werten gearbeitet wird und in der zyklischen Ringkonformation, wenn der pH-Wert im neutralen und basischen Bereich liegt. Dieses sind wichtige Informationen, die im Folgenden zur Erklärung der Schaltthermodynamik und Schaltkinetik verwendet werden. In Abbildung 4.70 sind die Ergebnisse des stroboskopischen Experiments gezeigt. Das Experiment wird mit der Probe P17 (55 nm) durchgeführt.

Die Ergebnisse zum quasistationären Quellgrad S^* in Abbildung 4.70b) zeigen, dass der Phasenübergang in wässriger NaOH-Lösung bei pH 10 ähnlich linear verläuft wie in reinem Wasser. Da der Unterschied im Protonierungsgrad nur 10 % beträgt, ist in wässriger NaOH ein ähnliches Schaltverhalten wie in Wasser zu erwarten. Eine signifikante Änderung wird hingegen in wässriger HCl-Lösung bei pH 4 beobachtet. Hier zeigt sich ein deutlich schärferer Phasenübergang. Die LCST des Systems wird dabei auf etwa 80 °C (bei $S = 0.5$) erhöht. Diese Erhöhung der LCST kann darauf zurückzuführen sein, dass die Wassermoleküle an die Ketten der PDMAEMA-Bürste stärker angebunden werden. Da die DMAEMA-Segmente vollständig protoniert sind, ist eine stärkere Wechselwirkung zwischen den Wassermolekülen und der protonierten quaternären Ammoniumgruppe

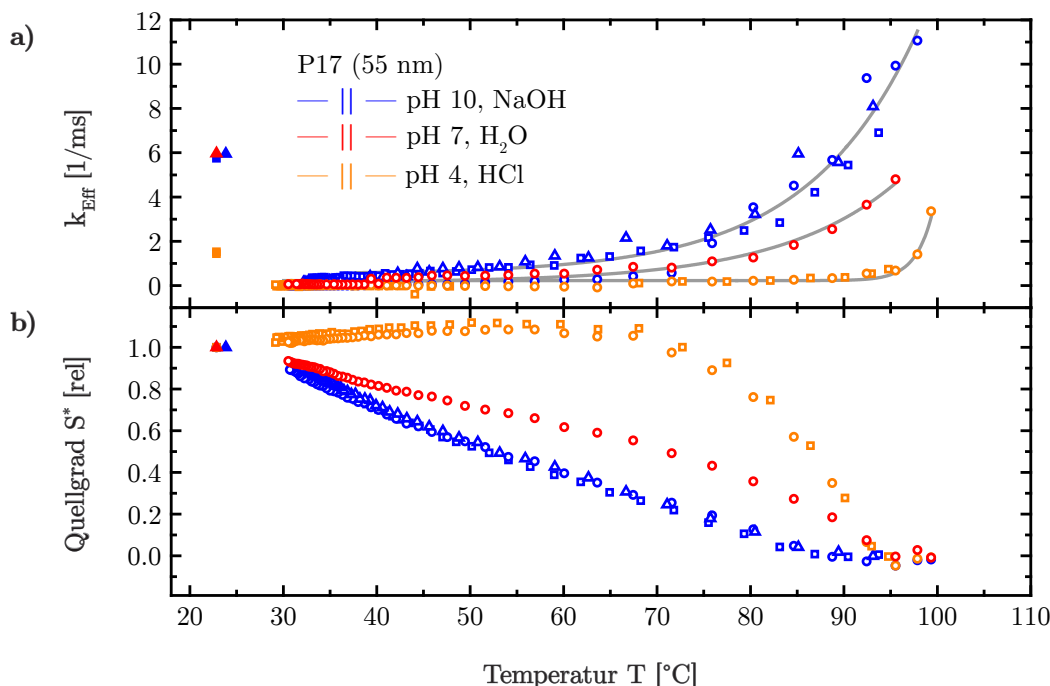


Abbildung 4.70: Stroboskopisches Laserexperiment an der PDMAEMA-Probe P17 (55 nm) bei $P = 6.5 \text{ mW}$ (Quadrate), 5.5 mW (Kreise) und 4.4 mW (Dreiecke) in Wasser bei pH 7 sowie in wässriger HCl bei pH 4 und in wässriger NaOH bei pH 10. a) Effektive Geschwindigkeitskonstanten für das Quellen $k_{\text{eff}}^{\text{B} \rightarrow \text{A}}$ (gefüllte Symb.) und Kollabieren $k_{\text{eff}}^{\text{A} \rightarrow \text{B}}$ (leere Symb.). Grau unterlegt: Trendlinien durch die Daten. b) Quellgrad S_0^* bei Raumtemperatur (gefüllte Symb.) und quasistationärer Quellgrad S_{∞}^* (leere Symb.).

zu erwarten. Da der Phasenübergang insgesamt schärfer auf einem kleineren Temperaturbereich abläuft, legt dies den Schluss nahe, dass die Kooperativität des Schaltprozesses zunimmt. Im letzten Kapitel wurde diskutiert, dass unprotoniertes PDMAEMA mit DMAEMA-Segmenten in der zyklischen Ringkonformation keinen kooperativen Schaltprozesses zeigt. Bei pH 4 liegen im System alle Segmente jedoch in der frei drehbaren linearen Konformation vor. Vermutlich können sich entlang der protoniertem PDMAEMA-Kette vermehrt Wasserdomanen ausbilden.

In Abbildung 4.70a) sind die effektiven Geschwindigkeitskonstanten für den Schaltprozess gezeigt. Die Daten zeigen, dass die Schaltgeschwindigkeit in HCl-Lösung symmetrisch für Quellen und Kollabieren etwa dreimal kleiner ist. Damit diffundieren PDMAEMA-Ketten im protonierten Zustand langsamer in Wasser als im unprotonierten Zustand. Dies könnte damit zu erklären sein, dass im protonierten Zustand die DMAEMA-Segmente in der linear gestreckten Konformation insgesamt sterisch mehr Platz beim Diffusionsprozess beanspruchen. Der hydrodynamische Radius ist somit größer, als bei einer Kette, deren Segmente in der zyklischen Konformation vorliegen. Daraus resultiert nach Einstein-Stokes ein kleinerer Diffusionskoeffizient bzw. größere Diffusionsbarrieren.

4.5.3. Nanopartikel und Proteine

Abschließend wird der Einfluss von Goldnanopartikeldispersionen und BSA-Lösungen auf das Schaltverhalten von PDMAEMA-Bürsten untersucht. Zunächst werden stroboskopische Laserexperimente mit der Probe P15 nacheinander in Wasser, Citrat-Lösung, citratstabilisierter Goldnanopartikeldispersion und wieder Wasser durchgeführt. Die Citrat-Lösung dient als Referenzlösung und wird durch Abzentrifugieren der Goldnanopartikel aus der Dispersion hergestellt. In Abbildung 4.71 sind die Ergebnisse dieses Experiments zusammengefasst.

Es zeigt sich, dass weder der Citrat-Hintergrund noch die Goldnanopartikeldispersion selber einen Einfluss auf die Schaltkinetik von PDMAEMA ausüben. Auch bei ligandenfreien Goldnanopartikeldispersionen wird ein ähnliches Ergebnis beobachtet. Es erfolgt lediglich eine leichte Verschiebung der Quellgradkurven.

AFM-Messungen in [245] zeigen, dass bei neutralem pH-Wert nur etwa 0.1 % der PDMAEMA-Oberfläche mit Goldnanopartikeln belegt werden. Bei pH 4 steigt der Bedeckungsgrad auf etwa 1 % [245]. Grundsätzlich ist bei PDMAEMA zu erwarten, dass die Adsorption von Goldnanopartikeln auf PDMAEMA zunimmt, wenn der pH-Wert erniedrigt wird, da PDMAEMA-Bürsten bei kleinen pH-Werten in der protonierten Form vorliegen und somit eine elektrostatische Anziehung der negativ geladenen Goldnanop-

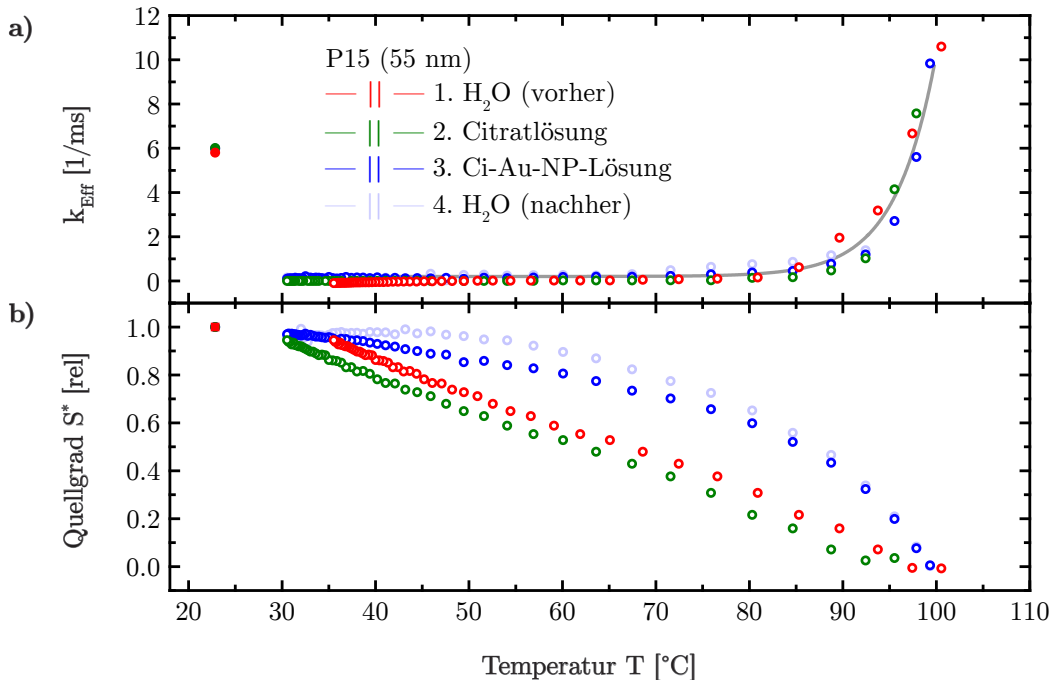


Abbildung 4.71: Stroboskopisches Laserexperiment an der PDMAEMA-Probe P15 (55 nm) bei $P = 5.5 \text{ mW}$ in Wasser, Citrat-Lösungen und citratstabilisierten Goldnanopartikeldispersionen. a) Effektive Geschwindigkeitskonstanten für das Quellen $k_{\text{Eff}}^{\text{B} \rightarrow \text{A}}$ (gefüllte Symb.) und Kollabieren $k_{\text{Eff}}^{\text{A} \rightarrow \text{B}}$ (leere Symb.). Grau unterlegt: Trendlinie durch die Daten. b) Quellgrad S_0^* bei Raumtemperatur (gefüllte Symb.) und quasistationärer Quellgrad S_{∞}^* (leere Symb.).

artikel statt findet. In 2.2.3.2 wird hierzu gezeigt, dass bei pH 7 10 % der DMAEMA-Einheiten und bei pH 4 nahezu 100 % protoniert sind. Trotzdem zeigt sich insgesamt eine sehr schwache Bedeckung, sodass zu wenig Goldnanopartikel mit den Ketten der Bürste wechselwirken. Die Schaltkinetik wird somit statistisch durch die 99 % freien Ketten der Bürste bestimmt. Dass bei pH 4 trotzdem nur wenig Goldnanopartikel mit der PDMAEMA-Bürste wechselwirken, könnte damit zusammen hängen, dass die positive Ladung der protonierten quartäreren Ammoniumgruppen insgesamt sterisch durch die Methylgruppen abgeschirmt sind. Zusätzlich müssen sich die Stickstoffatome mit ihrer freien Ladung bei der Adsorption zum Goldnanopartikel hinbewegen bzw. die terminalen Methylgruppen weggedreht werden. Dieser Prozess könnte bei einer sehr dicht gepfropften PDMAEMA-Bürste sterisch gehemmt sein.

In einer weiteren Versuchsreihe wird der Einfluss des Proteins BSA auf das Schaltverhalten von PDMAEMA am Beispiel der Probe P18 untersucht. Die Experimente werden in zwei Messreihen unterteilt, die in Abbildung 4.72 zusammengefasst sind..

In der ersten Messreihe wird der Einfluss von ungepuffelter BSA-Lösung auf das Schaltverhalten von PDMAEMA untersucht. Hier zeigt sich ein asymmetrischer Effekt auf das Schaltverhalten. In einer ungepufferten BSA-Lösung nimmt die Geschwindigkeitskonstante für das Quellen $k_{\text{eff}}^{\text{B} \rightarrow \text{A}}$ um einen Faktor 2 ab, während die Geschwindigkeitskonstanten für das Kollabieren $k_{\text{eff}}^{\text{A} \rightarrow \text{B}}$ unverändert bleiben. AFM-Messungen in [245] zeigen jedoch, dass es hier wahrscheinlich nicht zu einer Adsorption der BSA-Moleküle an die PDMAEMA-Bürste kommt. Die ungepufferte BSA-Lösung besitzt einen pH-Wert von etwa 8–9 und ist leicht basisch. Bei diesem pH-Wert beträgt der Protonierungsgrad von PDMAEMA weniger als 1 %, sodass keine Adsorption zu erwarten ist. Die kleineren Geschwindigkeitskonstanten aus der Quellkinetik müssen somit ein Effekt sein, der durch das Lösungsmittel verursacht wird.

In einer zweiten Messreihe wird der Einfluss von gepufferten BSA-Lösungen untersucht. Als Puffer dient der Phosphatpuffer PBS. In diesem wird zur Kontrolle eine Blindmessung durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Schaltkinetik für das Quellen und das Kollabieren bereits im Phosphatpuffer deutlich erniedrigt wird. Die anschließende Messung in PBS-gepuffelter BSA-Lösung zeigt hier den gleichen Effekt wie in isolierter PBS-Lösung. Diese Daten lassen den Schluss zu, dass der Einfluss von BSA in der gepufferten Lösung vermutlich eine untergeordnete Rolle spielt und der Salzeinfluss des Puffers dominiert. Entsprechende AFM-Messungen in [245] zeigen jedoch, dass es hier zu einer BSA-Adsorption an der Oberfläche kommt und dabei die PDMAEMA-Schichtdicke um bis zu 20 % zunimmt.

Im Gegensatz zu den Goldnanopartikeln hängt die Adsorption von BSA auf PDMAEMA von zwei Faktoren ab. Zum einen nimmt der Protonierungsgrad von PDMAEMA mit kleinerem pH-Wert zu. Auf der anderen Seite zeigt BSA ein amphiphiles Verhalten (siehe Abbildung 2.25). Bei pH-Werten unterhalb des isoelektrischen Punkts bei 4.7 ist das Protein positiv geladen, da im Säuren alle Carboxylgruppen neutralisiert sind und

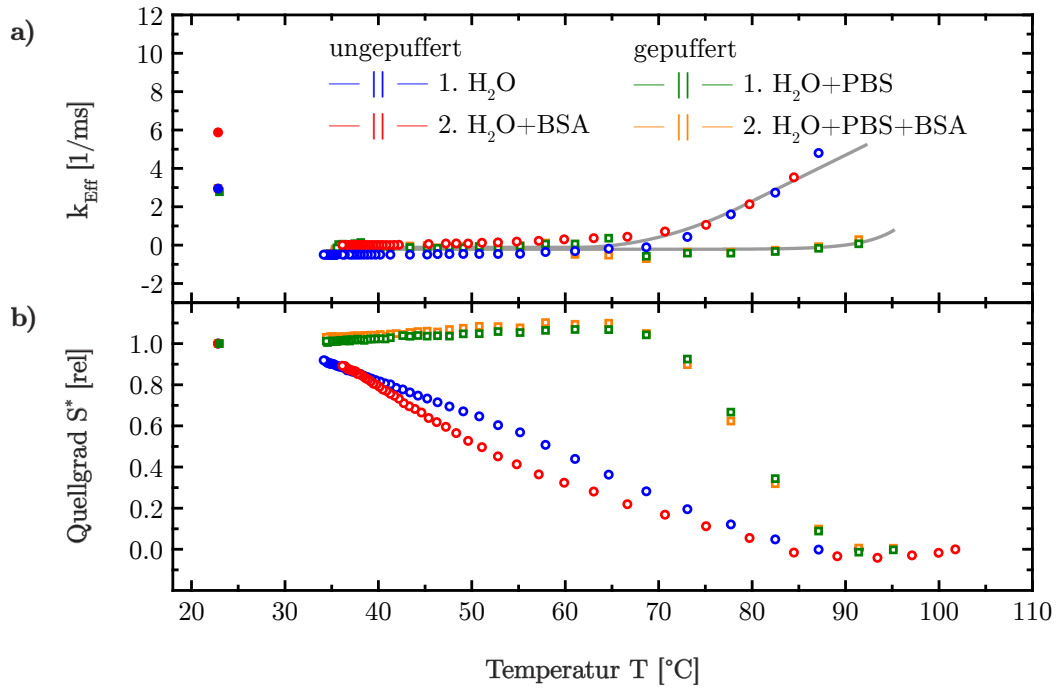


Abbildung 4.72: Stroboskopisches Lasereperiment an der PDMAEMA-Probe P18 (48 nm) bei $P = 5.5 \text{ mW}$ in Wasser und 0.1 g/L BSA-Lösung ungepuffert (Kreise) sowie jeweils in gepufferter PBS-Lösung (Quadrate). a) Effektive Geschwindigkeitskonstanten für das Quellen $k_{\text{eff}}^{\text{B} \rightarrow \text{A}}$ (gefüllte Symb.) und Kollabieren $k_{\text{eff}}^{\text{A} \rightarrow \text{B}}$ (leere Symb.). Grau unterlegt: Trendlinien durch die Daten. b) Quellgrad S_0^* bei Raumtemperatur (gefüllte Symb.) und quasistationärer Quellgrad S_∞^* (leere Symb.).

nun der Ladungsbeitrag der protonierten Aminogruppen die Gesamtladung des Proteins bestimmt. D. h. bei zu kleinen pH-Werten kommt es zu einer elektrostatischen Abstoßung von BSA und PDMAEMA. Bei hohen pH-Werten oberhalb des isoelektrischen Punkts ist das Protein BSA negativ geladen, da der Beitrag negativ geladener Carboxylgruppen die Gesamtladung des Proteins dominiert. Hier ist jedoch der Protonierungsgrad von PDMAEMA sehr klein, sodass ebenfalls keine elektrostatische Adsorption zu erwarten ist.

Es existiert bei pH 7 nur ein kleiner Bereich, bei dem eine Adsorption von BSA auf PDMAEMA zu erwarten ist. Zur genaueren Untersuchung des Einflusses von adsorbiertem BSA auf die Schaltkinetik müssen daher noch weitere Experimente bei pH 7 mit einem Puffer durchgeführt werden, welcher jedoch den Einfluss von BSA auf die Schaltkinetik nicht überdecken soll. Besonders interessant sind auch Fragestellungen, bei denen interne und externe Parameter kombiniert werden. Hierzu zählt beispielsweise der Einfluss von Goldnanopartikeln oder BSA auf PDMAEMA bei veränderter Pfpfddichte.

5. Zusammenfassung

Mit der vorliegenden Arbeit wird erstmals ein umfangreicher fundamentaler Einblick in das Schaltverhalten von thermoresponsiven PNIPAAm- und PDMAEMA-Polymerbürsten gegeben. Die Ergebnisse werden essentielle Fortschritte bei der Entwicklung und Skalierung neuer innovativer Anwendungen auf Basis schaltbarer Polymerbürsten forcieren und liefern bislang unbekannte Schlüsselerkenntnisse, die zur Aufklärung der molekularen Ursachen des Schaltverhaltens beitragen werden.

Zunächst wurde in dieser Arbeit erfolgreich die Thermodynamik von PNIPAAm in reinem Wasser untersucht. Für PNIPAAm-Bürsten bis zu einer Schichtdicke von 90 nm wurde reproduzierbar der Quellgrad als Funktion der Temperatur gemessen und die LCST mit einer Genauigkeit von 0.1 °C erfasst. Erstmals konnte auch die auftretende Hysterese, die aus Untersuchungen an PNIPAAm-Gelen bekannt ist, mit einer großen Anzahl von Datenpunkten detailliert für PNIPAAm-Bürsten gezeigt und mit einer Breite von 0.5 °C (bei $S = 0.5$) bestimmt werden. Unter Verwendung verschiedener Temperaturrampen konnte bewiesen werden, dass es sich hierbei um eine echte thermodynamische Hysterese handelt.

Mit der Entwicklung eines einfachen thermodynamischen Modells wurde aus dem Quellgrad S die Gleichgewichtskonstante K für den Schaltprozess bestimmt. Aus der logarithmierten Gleichgewichtskonstante $\ln(K)$ ergaben sich die wichtigsten thermodynamischen Parameter für den Schaltprozess als Funktion der Temperatur. Während die Änderung der freien Enthalpie ΔG direkt aus $\ln(K)$ bestimmt werden konnte, wurden die Änderungen der Enthalpie ΔH und Entropie ΔS sowie die Wärmekapazität C_p mit einer Van't-Hoff-Auftragung ermittelt. Dabei wurden unterschiedliche Ansätze der Datenauswertung diskutiert. Der Datenfit von $\ln(K)$ hat sich als besonders einfache und universell anwendbare Methode bewährt und beschreibt im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur bis knapp oberhalb der LCST sehr gut den experimentellen Kurvenverlauf. Die thermodynamischen Daten werden theoretische und spektroskopische Arbeiten dabei unterstützen, die molekularen Wechselwirkungen zwischen PNIPAAm-Ketten und Wassermolekülen aufzuklären.

Mit der entwickelten dynamischen Lasermanipulationsmethode konnte erstmals die Thermodynamik des Schaltverhaltens auf mikroskopischer Skala demonstriert werden. Das lokale Aufheizen des Substrats führt dazu, dass eine kreisförmige verfärbte Schaltstruktur im Mikrometerbereich gebildet wird, in welcher die Polymerketten der Bürste vollständig kollabiert sind. Hierbei konnten Strukturdurchmesser bis in den Bereich der Spotgröße des Laserstrahls von etwa 5 μm erreicht werden. Unter Zuhilfenahme von Masken wurde auch das Schalten komplexerer Geometrien wie Kreisinge und Punktearrays demonstriert. Dies eröffnet beispielsweise einzigartige Möglichkeiten in Hinsicht auf das Schalten von Polymerbürsten in Ventilen und Kanälen in der Mikrofluidik.

Dabei zeigte sich auch, dass eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Strukturdurchmesser und der eingesetzten Laserleistung besteht. Unter Verwendung der bereits ermittelten LCST der Polymerbürste bestand damit eine neue experimentelle Möglichkeit PNIPAAm-Bürsten als Temperatursensor an der Oberfläche zu einzusetzen, um die stationären Temperaturprofile an der Oberfläche unter Wasser zu bestimmen. Diese stimmten sehr gut mit den Temperaturprofilen überein, die durch das Anschmelzen von dünnen Filmen, bestehend aus Carbonsäuren, erhalten wurden. Zum Anfitten der stationären Temperaturprofile hat sich als Fitmodell die analytische Lösung der allgemeinen Wärmeleitungsgleichung bewährt. Im Rahmen dieses Modells wurde gezeigt, dass der Radius an einer beliebigen Temperatur linear mit der eingebrachten Laserleistung skaliert.

Anschließend wurde mit der dynamischen Lasermanipulationsmethode unter Ausnutzung eines stroboskopischen Effekts die Schaltkinetik von PNIPAAm-Bürsten in Wasser demonstriert. Die Ergebnisse zeigen erstmals, dass sich das zeitabhängige Schrumpf- und Quellverhalten von ultradünnen sub-100 nm PNIPAAm-Bürsten auf einer Zeitskala von wenigen Millisekunden abspielt. Damit wird eine Brücke zu den von Tanaka et al. in den 80er Jahren untersuchten makroskopischen Gelen aufgespannt, für welche Antwortzeiten im Bereich von Minuten und Stunden beobachtet wurden.

Zur Beschreibung der Kinetik des Schaltprozesses wurden zwei Auswertungsmethoden entwickelt. Zum einen wurde die laterale Ausbreitung der Schaltstruktur analysiert, welche Informationen darüber liefert, wann der Schaltprozess beendet ist. Hier zeigte sich, dass das Kollabieren von PNIPAAm auf unterschiedlichen Zeitskalen abläuft. Während innerhalb weniger Millisekunden der größte Teil geschaltet hat, wurde eine langsame Annäherung an den stationären Fall im Bereich von 100 Millisekunden beobachtet. Die Berechnungen zur Wärmediffusion und numerische Rechnungen mithilfe der Finite-Elemente-Methode zeigten, dass die laterale Wärmeausbreitung im Substrat auf einer schnelleren Zeitskala abläuft, sodass die beobachteten dynamischen Prozesse der PNIPAAm-Bürste auf der Oberfläche tatsächlich auf die intrinsische Schaltkinetik zurückzuführen sind. Auch der experimentelle Vergleich zur Schaltkinetik von zwei vergleichbaren PNIPAAm-Bürsten auf zwei verschiedenen Glassubstraten mit jeweils unterschiedlicher Wärmeleitfähigkeit zeigte

keine Veränderung des Schaltvorgangs. Mit der zweiten Auswertungsmethode wurde dann quantitativ die Schaltkinetik ausgewertet, indem die Änderung des Antwortsignals der Polymerbürste auf ausgewählten Kreisringen als Funktion der Zeit betrachtet wird. Es zeigte sich, dass analog zu den makroskopischen Gelen das Kollabieren und Quellen der Polymerbürste durch eine Kinetik 1. Ordnung beschrieben werden kann. Unter Verwendung der ermittelten stationären Temperaturprofile konnte somit erstmalig die Temperaturabhängigkeit der effektiven Geschwindigkeitskonstante für das Kollabieren untersucht werden. Im Fall des Quellens werden auf jedem Kreisring innerhalb einer Schaltstruktur ähnliche effektive Geschwindigkeitskonstanten beobachtet, da das Temperaturprofil beim Ausschalten des Lasers schneller abklingt und der Quellprozess damit effektiv bei Raumtemperatur abläuft. Durch Erhöhen der Wasserbadtemperatur konnte auch die Temperaturabhängigkeit des Quellprozesses erfolgreich untersucht werden. Insgesamt zeigte sich hier ein symmetrisches Schaltverhalten. Auf der einen Seite nahm die Geschwindigkeit des Quellprozesses beim Unterschreiten der LCST zu. Auf der anderen Seite stieg die Geschwindigkeit des Schrumpfprozesses, wenn die LCST überschritten wurde. An der LCST sind beide Geschwindigkeiten etwa gleich und damit im thermodynamischen Gleichgewicht.

Aus den effektiven Geschwindigkeitskonstanten des Experiments wurden mittels eines einfachen kinetischen Modells die Modellgeschwindigkeitskonstanten für das Quellen und Kollabieren bestimmt. Mit einer Arrhenius-Auftragung konnten erstmals Aktivierungsenergien und Frequenzfaktoren für den gesamten Schaltprozess ultradünner PNIPAAm-Bürsten bestimmt werden. Die Beträge der Aktivierungsenergien für Quellen und Kollabieren liegen bei etwa 250 kJ/mol und sind damit größer als entsprechende Aktivierungsenergien von 50–75 kJ/mol, die durch Experimente an PNIPAAm-Hydrogelen ermittelt wurden [236,237].

Nach erfolgreicher Untersuchung der Thermodynamik und Kinetik von PNIPAAm-Bürsten in reinem Wasser wurden dann die in der Einleitung beschriebenen internen und externen Parameter variiert. Als ersten wichtigen internen Parameter galt es, die Schaltstabilität von PNIPAAm zu charakterisieren. Mit der dynamischen Lasermanipulationsmethode stand hierzu eine exzellente experimentelle Methode zur Verfügung, um eine Position auf der PNIPAAm-Bürste wiederholt viele Male zu schalten. Selbst nach 180 000 Schaltzyklen zeigte PNIPAAm keine Ermüdungserscheinungen. Dies zeigt, dass PNIPAAm ein sehr stabiles reversibles Schaltverhalten aufweist. Dies ist insbesondere bei der Entwicklung dauerhaft nutzbarer schaltbarer Bauteile auf Basis dieses Materials wichtig.

Anschließend wurde der Einfluss der Schichtdicke untersucht. Hier wurde im Vergleich zwischen einer 35 nm und einer 65 nm dicken PNIPAAm-Schicht gezeigt, dass sich die Änderung der Enthalpie und Entropie ΔH und ΔS an der LCST direkt proportional zur molaren Masse der Polymerkette verhalten. Für die Untersuchung der Schaltkinetik

wurden Schichten mit Schichtdicken von 65–190 nm untersucht. Hier konnte eindrucksvoll am Quellverhalten gezeigt werden, dass die Proben mit größerer Schichtdicke langsamer schalten. Mittels der Einstein-Smoluchowski-Gleichung wurde zum ersten Mal der Diffusionskoeffizient für PNIPAAm-Bürsten mit $0.93 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ bestimmt. Dieser Wert liegt in der selben Größenordnung wie der Literaturwert für PNIPAAm-Hydrogele mit $3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ [110]. Für Anwendungen auf Basis schaltbarer Polymerbürsten spielt der Einfluss der Schichtdicke im sub-100 nm Bereich auf die Schaltgeschwindigkeit eher eine kleinere Rolle, da mit Verdopplung der Schichtdicke die Schaltzeit nur um einen Faktor $\sqrt{2}$ zunimmt.

Auch der Einfluss unterschiedlicher Polymerisationssysteme wurde ausführlich diskutiert. Hier konnte gezeigt werden, dass PNIPAAm-Bürsten, die mit dem ME-System hergestellt wurden, einen verbreiterten Phasenübergang zeigten und um fast eine Größenordnung langsamer schalteten als Bürsten aus dem PM-System. Mit dem ME-System konnten, vermutlich aufgrund des kontrollierten langsameren Wachstums, dichte und homogen gepackte Polymerbürsten hergestellt werden. Es ist anzunehmen, dass diese dadurch größere Diffusionsbarrieren aufwiesen als PNIPAAm-Bürsten, die durch ein weniger kontrolliertes und schnelles Wachstum, wie es im PM-System der Fall ist, hergestellt wurden. Bei der Anwendungsentwicklung muss somit immer der Einfluss des einzusetzenden Polymerisationssystems berücksichtigt und abgeschätzt werden.

Anschließend wurden die Ergebnisse zur Variation der Pfropfdichte innerhalb beider verwendeten Polymerisationssysteme zusammengefasst. Diese zeigen erstmals, dass eine Verringerung der Pfropfdichte im Fall beider Polymerisationssysteme dazu führt, dass die Polymerbürsten schneller schalteten. Eine Reduzierung der relativen Ausgangspfropfdichte von 100 % auf 10 % führt zu einem deutlichen Geschwindigkeitsanstieg um fast eine Größenordnung für das Kollabieren.

Weiterhin wurde der Einfluss von mikro- und nanostrukturierten PNIPAAm-Bürsten untersucht. Die Mikrostrukturen mit Strukturgrößen von bis zu 1 μm wurden erfolgreich mit einem Laserverfahren hergestellt und zeigten keinen Einfluss auf das Schaltverhalten. Dies ist eine wichtige Information, denn so müssen beispielsweise bei der Herstellung von Mikrokanälen und -ventilen auf Basis von PNIPAAm keine Skalierungseffekte in Hinsicht auf das Schaltverhalten berücksichtigt werden.

Im Gegensatz dazu konnte für nanostrukturierte Polymerbürsten, welche erfolgreich mittels Elektronenstrahlolithografie hergestellt wurden, erstmals gezeigt werden, dass strukturierte Bereiche mit Strukturgrößen von 100 nm um einen Faktor 2 schneller schalteten als unstrukturierte Bereiche. Dies zeigt, dass sich gepfropften Polymerketten auf den dünnen Stegen nicht mehr wie eine großflächige Bürste verhalten, sondern das Schaltverhalten durch größer werdende Randeffekte bestimmt wird. Insbesondere bei der Entwicklung nanodimensionierter Polymeraktuatoren müssen diese Skalierungseffekte berücksichtigt werden.

Im Rahmen der externen Parametervariation wurde der Einfluss von anorganischen Salzen, Alkoholen, Goldnanopartikeln und BSA auf das Schaltverhalten von PNIPAAm-Bürsten untersucht. Insgesamt konnte mit der Untersuchung dieser externen Parameter auf das Schaltverhalten von PNIPAAm-Bürsten ein detaillierter Einblick in die Schaltkinetik und Schaltthermodynamik von PNIPAAm-Bürsten gegeben werden und eine umfassende Bibliothek aus thermodynamischen und thermokinetischen Daten erstellt werden. Hierbei handelt es sich um echte experimentelle Daten, die den gesamten Schaltprozess vollständig beschreiben und theoretische und spektroskopische Arbeiten damit unterstützen, die molekularen Wechselwirkungen detaillierter zu verstehen und aufzuschlüsseln. Zum anderen sind diese Daten und Ereignisse auch in der Praxis bei der Entwicklung solcher PNIPAAm-Anwendungen unverzichtbar, welche nicht in reinem Wasser, sondern beispielsweise in physiologischen Medien arbeiten sollen.

Besonders ausführlich wurde der Einfluss von Salzen betrachtet. Die Messungen in 0.5 M Natriumhalogenidlösungen ergaben in Hinsicht auf die Thermodynamik, dass innerhalb der Hofmeister-Reihe $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ /Wasser ΔH und ΔS abnehmen, während ΔG zunimmt. In NaCl trat dabei die größte LCST-Verschiebung von 6.5 °C auf, während bei NaI im Rahmen der Messgenauigkeit keine Verschiebung beobachtet wurde. Auf der anderen Seite ergab sich, dass in dieser Reihe Aktivierungsenergie und Frequenzfaktoren für das Kollabieren abnehmen, während diese für das Quellen zunehmen. Damit konnte erstmals gezeigt werden, dass es nicht nur einen spezifischen Hofmeister-Effekt auf die Thermodynamik des Phasenübergangs von PNIPAAm-Bürsten gibt, sondern auch die Schaltkinetik durch die Salze beeinflusst wird.

Bei der systematischen Untersuchung der Chloralkaliverbindungen wurde zuerst beobachtet, dass RbCl und KCl einen nahezu identischen Effekt wie NaCl auf das Schaltverhalten und auf die Lage der LCST von PNIPAAm ausüben. Dies deutet experimentell darauf hin, dass große einwertige Kationen keinen Einfluss auf das Schaltverhalten ausüben. Im Gegensatz dazu wurde in LiCl- und HCl-Lösungen, Systemen mit vergleichsweise kleinem Kation, eine Annäherung an die LCST von PNIPAAm in reinem Wasser beobachtet. Eine besondere Rolle nimmt hierbei HCl ein. Denn obwohl PNIPAAm in Wasser und HCl eine etwa gleiche LCST aufweist, zeigt sich für das Kollabieren in HCl eine um mehr als 35 % größere Aktivierungsenergie.

Ferner wurde die Konzentrationsabhängigkeit des Schaltverhaltens von PNIPAAm-Bürsten am Beispiel von NaCl und NaI detailliert untersucht. Bei NaCl lag ein linearer Zusammenhang zwischen der NaCl-Konzentration und den thermodynamischen und thermokinetischen Parametern vor. Bei NaI hingegen wurde die LCST bei einer Konzentration von 0.25 M zunächst um 0.5 °C erhöht. Größere Konzentrationen bis 1 M führten jedoch auch dann bei NaI zu einer Verringerung der LCST um 2 °C. Damit zeigt NaI als einziges der untersuchten Salze sowohl einen einsalzenden als auch einen aussalzenden Effekt als Funktion der Konzentration.

Anschließend wurde der Einfluss unterschiedlicher Alkohol/Wasser-Gemische auf das Schaltverhalten untersucht. Zunächst wurde für die ersten drei linearen einwertigen Alkohole MeOH, EtOH und n-PrOH gezeigt, dass mit zunehmender Kohlenstoffkettenlänge in dieser homologen Reihe die LCST von PNIPAAm systematisch herabgesetzt wurde. Während die LCST-Verringerung bei MeOH nur etwa 1 °C betrug, zeigte sich für n-PrOH bereits eine Verschiebung von 6 °C. Dies ist besonders vor dem Hintergrund beachtlich, da mit konstanten Volumenanteilen gearbeitet wurde und die molare n-PrOH-Konzentration nur etwa halb so groß war wie jene von MeOH. Damit wurde der Effekt der lösungsmittelinduzierten Unlöslichkeit (eng. *cononsolvency*) noch einmal für die PNIPAAm-Bürsten überprüft. D. h. durch die Zugabe eines zweiten guten Lösungsmittels wird die PNIPAAm-Bürste zunehmend unlöslicher. Hierzu wurde diskutiert, dass vermutlich Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxylgruppen der Alkoholmoleküle und den Carbonylgruppen der PNIPAAm-Seitenketten ausgebildet werden und so das gesamte PNIPAAm-System unpolarer und damit unlöslicher wird.

In Hinsicht auf die Schaltkinetik konnte erstmals gezeigt werden, dass PNIPAAm-Bürsten in MeOH/Wasser- und EtOH/Wasser-Gemischen schneller schalten als in entsprechenden n-PrOH/Wasser-Gemischen und in reinem Wasser, welches möglicherweise auf die unterschiedlichen Viskositäten der eingesetzten Alkohole zurückzuführen sein könnte.

Im direkten Vergleich zwischen linearen und verzweigten homologen Alkoholen zeigten sich ferner signifikante Unterschiede. Während bei n-BuOH eine LCST-Verschiebung von fast 10 °C auftrat, konnte in t-BuOH nahezu kein Einfluss auf die Lage der LCST und die thermodynamischen Parameter gemessen werden. Dies spricht experimentell dafür, dass hochverzweigte Alkohole nicht mit PNIPAAm-Bürsten wechselwirken und spricht im Kontext der bereits gegebenen Erklärungsansätze dafür, dass die Hydroxylgruppe des Alkohols durch die Verzweigung des unpolaren aliphatischen Rests sterisch abgeschirmt ist und keine Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden kann.

Bei den Schaltexperimenten in citratstabilisierten und ligandenfreien Goldnanopartikel-dispersionen sowie auch in BSA-Lösungen wurde hingegen kein Einfluss auf das Schaltverhalten beobachtet. Diese Ergebnisse bekräftigen noch einmal den bereits diskutierten Antifoulingcharakter von PNIPAAm.

Abschließend wurden erste Untersuchungen zur Schaltkinetik und Schaltthermodynamik an PDMAEMA-Bürsten durchgeführt. Bereits in reinem Wasser zeigten sich deutliche Unterschiede im Vergleich zum Schaltverhalten von PNIPAAm-Bürsten. Für PDMAEMA-Bürsten resultierte ein verbreiteter Phasenübergang, welcher sich nahezu linear über den gesamten Messbereich von Raumtemperatur bis etwa 100 °C erstreckte. Zusätzlich wurden 3–4fach größere Geschwindigkeitskonstanten beobachtet. Erstmals konnte auch gezeigt werden, dass PDMAEMA-Bürsten ein irreversibles Überspringen beim ersten Quellvorgang zeigen. Dieses Phänomen wurde bereits bei PDMAEMA-Gelen beobachtet.

Unter Variation des pH-Werts zeigte sich, dass ein niedriger pH-Wert von 4 zu einem schärferen Phasenübergang führt und die Geschwindigkeitskonstanten symmetrisch für Quellen und Kollabieren um einen Faktor 3 kleiner wurden. Zudem nahm die trockene Schichtdicke nach saurer Behandlung zu. Diese Effekte konnten auf Basis des polyelektrolytischen Verhaltens von PDMAEMA erklärt werden.

Im Gegensatz dazu wurden keine Effekte bei den Experimenten in citratstabilisierten oder ligandenfreien Goldnanopartikeldispersionen beobachtet. Hier zeigte sich, dass die PDMAEMA-Bürste im protonierten Zustand bei pH 4 nur etwa 1 % mit Goldnanopartikeln belegt war und somit die Wechselwirkungen zwischen einem Partikel und den PDMAEMA-Ketten der Bürste vermutlich eher schwach sind. Auch die Untersuchung zum Einfluss von BSA-Lösungen stellte sich als schwierig heraus, da die beobachteten Schalteffekte durch den PBS-Puffer überlagert wurden.

Insgesamt konnte jedoch ein erster Einblick in das Schaltverhalten von PDMAEMA-Bürsten gegeben werden und das große Potential aufgrund des thermoresponsiven und polyelektrolytischen Schaltcharakters aufgezeigt werden.

Thermoresponsive bzw. im Allgemeinen stimuli-responsive Polymerbürsten sind eine sehr spannende Klasse von Funktionspolymeren, die vielseitige Möglichkeiten für neue innovative Anwendungen bieten.

Mit der vorliegenden Arbeit wurde nun erstmals ein fundamentaler Beitrag dazu geleistet, das bislang größtenteils unbekannte Schaltverhalten von ultradünnen thermoresponsiven PNIPAAm- und PDMAEMA-Polymerbürsten in Hinsicht auf die Schaltkinetik und Schaltthermodynamik unter verschiedensten internen und externen Einflüssen aufzuklären und die spezifischen Effekte systematisch und quantitativ aufzuschlüsseln. Die gewonnenen Erkenntnisse und Daten werden zur Entwicklung und Verbesserung zukünftiger Anwendungen auf Basis schaltbarer Polymerbürsten beitragen.

6. Anhang

6.1. Proben

In Kapitel 6.1.1 werden alle in dieser Arbeit verwendeten Proben aufgeführt sowie wichtige charakteristische Parameter der Polymerbürste angegeben. Anhand dieser wird dann das Molekulargewicht, der Polymerisationsgrad und die Pfropfdichte abgeschätzt. Dazu wird in Kapitel 6.1.2 erläutert, wie die trockene Schichtdicke der Polymerbürste experimentell bestimmt wird und der Zusammenhang zwischen trockener Schichtdicke und der Polymerisationszeit gezeigt. In Kapitel 6.1.3 wird abschließend gezeigt, dass die theoretisch vorgegebene Pfropfdichte durch entsprechende Gemische aus einer ATRP-aktiven und inaktiven Molekülspezies gezielt eingestellt werden kann und der Zusammenhang zwischen trockener Schichtdicke und relativer Pfropfdichte gezeigt.

6.1.1. Tabellarische Übersicht

In den folgenden Tabellen sind alle im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Proben aufgelistet. Am Anfang jeder Tabelle ist die Probennummer und das verwendete Substratsystem gekennzeichnet. In Spalte 3 erfolgt die Benennung des ATRP-Synthesystems mit welchem die Polymerbürste hergestellt wurde. Eine experimentelle Aufschlüsselung der Syntheseparameter hinter dem Kürzel erfolgt in Kapitel 2.3.4 bzw. Tabelle 3.2. In Spalte 4 ist die Polymerisationszeit aufgelistet, d. h. die experimentelle Dauer, mit der die Polymerisation durchgeführt wird.

Die letzten vier Spalten fassen die wichtigsten Informationen über die entsprechende Polymerbürste zusammen. Die trockene Schichtdicke wird experimentell für jede Probe bestimmt (siehe Kapitel 6.1.2). Für die Berechnung des Polymerisationsgrads N muss zum einen die Konturlänge L einer Kette sowie der Abstand zweier Monomere d_{MM} in der Kette bestimmt werden. Das Konzept ist in Abbildung 6.1 schematisch dargestellt. Die Konturlänge wird aus der trockenen Schichtdicke abgeschätzt. Dazu wird ein Quellverhältnis von $S_v = 3$ für alle Proben angenommen (siehe Kapitel 4.3.2) sowie der Restwassergehalt der Proben vernachlässigt. Eine in Wasser gequollene Polymerbürste ist somit um den Faktor

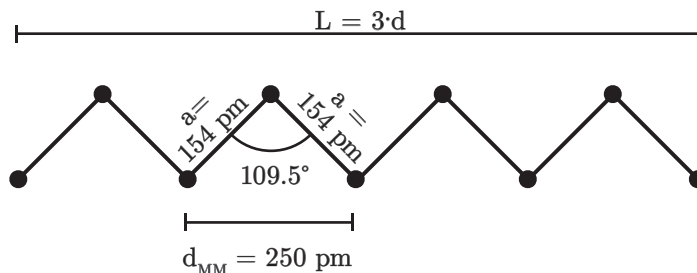


Abbildung 6.1: Einfaches geometrisches Modell zur Berechnung des Polymerisationsgrads N einer Polymerkette aus der Konturlänge L und dem Monomerabstand d_{MM} .

3 dicker als eine trockene kollabierte Schicht. Zur Abschätzung der Monomerlänge a wird angenommen, dass das Kohlenstoffgerüst der PNIPAAm oder PDMAEMA-Kette aus sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen mit einem idealem Tetraederwinkel von 109.5° aufgebaut ist. Für den Bindungsabstand zwischen zwei Kohlenstoffatomen wird ein Wert von 154 pm angenommen. Die Verknüpfung der einzelnen Monomere untereinander kann somit geometrisch durch ein gleichschenkliges Dreieck beschrieben werden. Der effektive Monomerabstand d_{MM} beträgt 250 pm. Das Verhältnis aus Konturlänge L und Monomerabstand d_{MM} liefert den Polymerisationsgrad N .

Das Molgewicht M_n der Polymerkette ergibt sich dann aus dem Produkt von Polymerisationsgrad N und dem Molgewicht eines einzelnen Monomers M_n . Bei NIPAAm beträgt dieses 113 g/mol und bei DMAEMA 157 g/mol. Abschließend wird die Pfropfdichte der Polymerbürste anhand von Gleichung 2.2 (Kapitel 2.1.3.1) aus dem Molgewicht und der Dichte des Polymers berechnet. Hieraus ergibt sich ein Wert von 0.5 Ketten/nm².

Tabelle 6.1: PNIPAAm-Proben, hergestellt mit dem PM-System. Variiert wird die Polymerisationszeit, um verschiedene Schichtdicken zu erreichen.

Probennummer	Substrat-typ	Polym.-system	Polym.-zeit t [min]	Schicht-dicke d [nm]	Pfropf-dichte σ [%], [nm ⁻²]	Polym.-grad N [Kette ⁻¹]	Molge-wicht M_n [kg/mol]
P1	Si/Ti/BK7	PM	1.5	35	100, 0.5	420	47.5
P2	Si/Ti/BK7	PM	3	50	100, 0.5	600	67.9
P3	Si/Ti/BK7	PM	1.5	65	100, 0.5	780	88.1
P4	Si/Ti/BK7	PM	2.5	90	100, 0.5	1080	122
P5	Si/Ti/BK7	PM	3	135	100, 0.5	1620	183
P6	Si/Ti/BK7	PM	5.5	190	100, 0.5	2280	257
P7	Si/Ti/BK7	PM	2	51	100, 0.5	612	69.1
P8	Si/Ti/Quarz	PM	2	52	100, 0.5	624	70.5

Tabelle 6.3: PNIPAAm-Proben der beiden Pfropfdichteserien. P9a–c werden mit dem PM-System und P10a–c mit dem ME-System bei gleicher Polymerisationszeit hergestellt. Innerhalb der jeweiligen Serie wird die Pfropfdichte von 100 % auf 50 % bzw. 10 % reduziert.

Proben-nummer	Substrat-typ	Polym.-system	Polym.-zeit [min]	Schicht-dicke d [nm]	Pfropf-dichte σ [%], [nm ⁻²]	Polym.-grad N [Kette ⁻¹]	Molge-wicht M _n [kg/mol]
P9a	Si/Ti/BK7	PM	5	68	100, 0.5	816	92.2
P9b	Si/Ti/BK7	PM	5	52	50, 0.25	816	92.2
P9c	Si/Ti/BK7	PM	5	35	10, 0.05	816	92.2
P10a	Si/Ti/BK7	ME	120	70	100, 0.5	840	94.9
P10b	Si/Ti/BK7	ME	120	60	50, 0.25	840	94.9
P10c	Si/Ti/BK7	ME	120	n. a.	10, 0.05	840	94.9

Tabelle 6.4: Mikrostrukturierte PNIPAAm-Probe P11 und nanostrukturierte Proben P12 und P13, hergestellt mit dem PM-System (auf zwei unterschiedlichen Substrattypen).

Proben-nummer	Substrat-typ	Polym.-system	Polym.-zeit [min]	Schicht-dicke d [nm]	Pfropf-dichte σ [%], [nm ⁻²]	Polym.-grad N [Kette ⁻¹]	Molge-wicht M _n [kg/mol]
P11	Si/Ti/BK7	PM	5	45	100, 0.5	540	61.3
P12	Si(100)Wafer	PM	10	70	100, 0.5	840	95.3
P13	Si/Ti/BK7	PM	10	95	100, 0.5	1140	129.4

Tabelle 6.2: PDMAEMA-Proben, hergestellt mit dem BIP-System. Variiert wird die Polymerisationszeit, um verschiedene Schichtdicken zu erreichen.

Proben-nummer	Substrat-typ	Polym.-system	Polym.-zeit [min]	Schicht-dicke [nm]	Pfropf-dichte σ [%], [nm ⁻²]	Polym.-grad N [Kette ⁻¹]	Molge-wicht M _n [kg/mol]
P14	Si/Ti/BK7	BIP	25	55	100, 0.5	660	103.6
P15	Si/Ti/BK7	BIP	25	55	100, 0.5	660	103.6
P16	Si/Ti/BK7	BIP	120	200	100, 0.5	2400	376.8
P17	Si/Ti/BK7	BIP	25	55	100, 0.5	660	103.6
P18	Si/Ti/BK7	BIP	35	48	100, 0.5	576	90.4

6.1.2. Charakterisierung der trockenen Schichtdicke

Die Bestimmung der trockenen Schichtdicke erfolgt in zwei Schritten. Zunächst erfolgt die Strukturierung des Musters aus Abbildung 3.4 mittels des in Kapitel 3.2.1 erläuterten Laserverfahrens. Anschließend wird mittels AFM die Topografie der strukturierten Oberfläche untersucht. Dabei wird eine Linie des Musters ausgewählt, deren Breite in einem $(10 \times 10) \mu\text{m}^2$ Scan übersichtlich abgebildet werden kann. Zudem sollte die Laserleistung gerade ausreichen, um die Polymerschicht lokal abzutragen, aber die darunter liegende Silicium- und Titanschicht nicht zu beschädigen. Typischerweise reicht hierfür eine Laserleistung von etwa 10 mW aus.

In Abbildung 6.2a) und b) sind die Topografie und das Höhenprofil durch eine Strukturlinie am Beispiel der Probe P3 gezeigt. Die freigelegte Siliciumoberfläche resultiert im Höhenprofil als ein glattes Plateau bei $d = 0 \text{ nm}$. Die trockene Schichtdicke der Polymerbürste ergibt sich dann aus dem Abstand zwischen diesem Plateau und der Höhe der unbeeinflussten Polymerbürste. Hier wird eine Position weit außerhalb des Grabens gewählt, weil sich unmittelbar an beiden Rändern des Grabens meist jeweils eine kleine

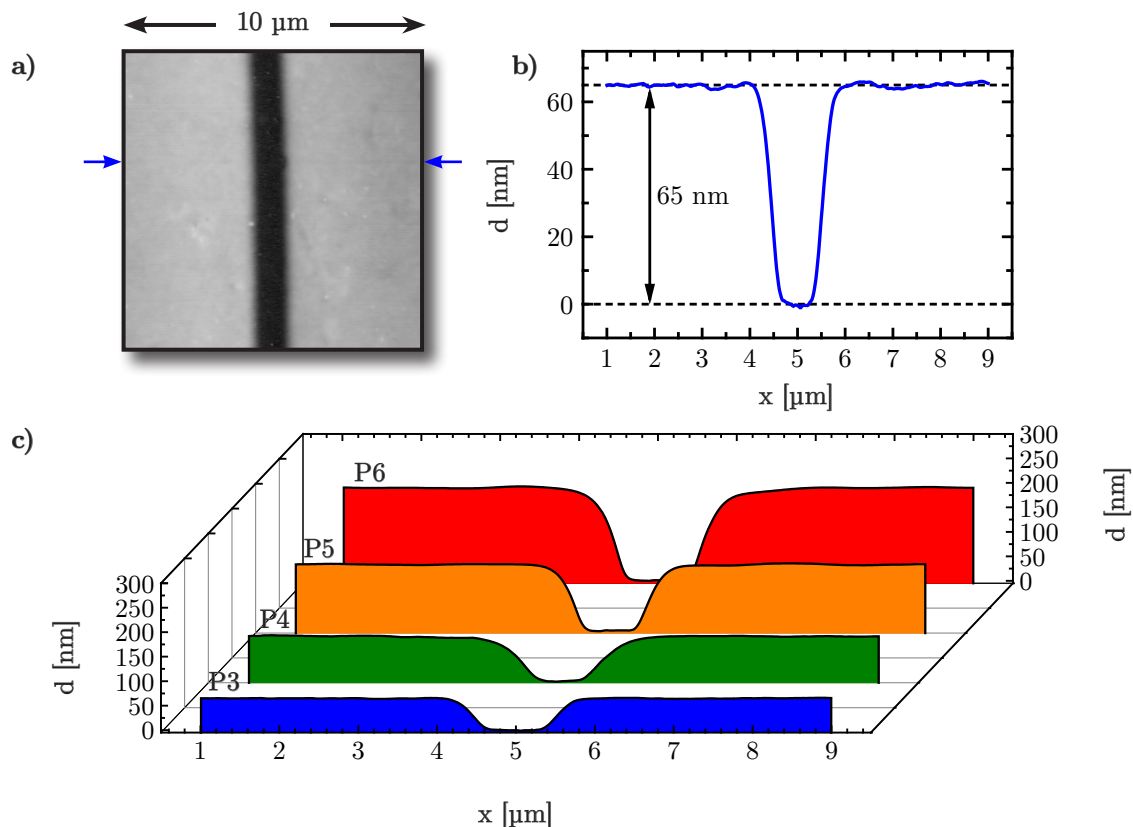


Abbildung 6.2: a) und b) Topografie und Höhenprofil einer ausgewählten Linie des Musters (siehe Abbildung 3.4) bei etwa $P = 10 \text{ mW}$ am Beispiel der PNIPAAm-Bürste P3. Die trockene Schichtdicke ist in b) gekennzeichnet. c) Weitere Höhenprofile der Proben P4–P6 bei einer Laserleistung von je $P = 10 \text{ mW}$.

Aufwölbung bildet. Diese entsteht vermutlich dadurch, dass bei der Strukturierung das Polymer im Randbereich nicht verbrannt, sondern nur aufgeschmolzen und aufgeworfen wird.

Mit dieser Methode kann die trockene Schichtdicke mit einer Genauigkeit von etwa ± 3 nm experimentell bestimmt werden. Dieses Verfahren bietet den Vorteil, dass die trockene Schichtdicke der Polymerbürste direkt gemessen wird und die Daten nicht erst mit einem geeigneten Modell analysiert werden müssen. Der Nachteil dieser Methode besteht darin, dass die Schichtdicke nur lokal an der Strukturposition ermittelt werden kann. Daher werden Lasermanipulationsexperimente immer in unmittelbarer Nähe zum Muster (etwa bis maximal 500 μm) durchgeführt.

In c) sind die Höhenprofile für weitere Proben gezeigt, welche mit längeren Polymerisationszeiten hergestellt werden. Auch hier kann aus dem Abstand zwischen Plateau im Graben und der unveränderten Polymerbürste die trockene Schichtdicke sehr gut bestimmt werden. Erwartungsgemäß nimmt die Dicke der trockenen Polymerbürstenschicht mit zunehmender Polymerisationszeit zu. In Abbildung 6.3 sind hierzu die trockenen Schichtdicken der ATRP-Charge P3–P6 gegen die Polymerisationszeit aufgetragen. Innerhalb von 5 Minuten können PNIPAAm-Bürsten mit Schichtdicken von bis zu 200 nm hergestellt werden. Dies entspricht in etwa der mit dem System erreichbaren maximalen Schichtdicke. Auch längere Polymerisationszeiten führen zu keiner deutlichen Schichtdickenerhöhung mehr. Daher werden die Daten mit einem exponentiellen Fit angepasst.

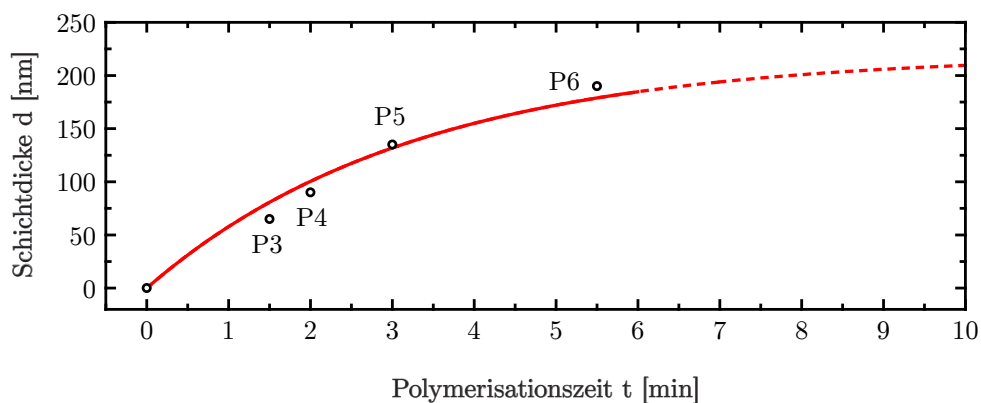


Abbildung 6.3: Experimentell gemessene trockene Schichtdicken als Funktion der Polymerisationszeit für die Proben P3–P6. Rote Trendlinie: Exponentieller Fit der Daten.

6.1.3. Charakterisierung der Pfropfdichte

Für die Einstellung der Pfropfdichte auf der Oberfläche wird ein Gemisch aus einer ATRP-aktiven Molekülspezies (α -Bromoisobutyrylbromid, α -Br) und ATRP-inaktiven Spezies (Propionylbromid) in verschiedenen Zusammensetzungen verwendet (siehe Kapitel 2.3.3 bzw. Kapitel 3.1.2). In diesem Kapitel soll gezeigt werden, dass mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) das Mischungsverhältnis beider Spezies in der Reaktionslösung tatsächlich der Zusammensetzung auf der Oberfläche entspricht und somit beide Moleküle eine ähnliche Reaktivität mit der organischen Monoschicht auf der Substratoberfläche aufweisen. Der strukturelle Unterschied zwischen beiden Molekülen besteht darin, dass α -Br ein terminales Bromatom besitzt, welches als Startpunkt für die ATRP fungiert. Die ATRP-inaktive Spezies hingegen ist terminal durch eine Methylgruppe abgesättigt und damit inaktiv für die ATRP (siehe Abbildung 2.30).

Mittels XPS soll geklärt werden, ob das Bromsignal an der Oberfläche reduziert wird, wenn der Anteil des aktiven Initiators abnimmt. In Abbildung 6.4 sind dazu XPS-Spektren von drei Oberflächen gezeigt, deren APS-Monoschicht mit Gemischen verschiedener Zusammensetzung aus ATRP-aktiver und inaktiver Spezies umgesetzt worden sind. Der Anteil des aktiven Initiators wird analog zu den beiden Pfropfdichteserien P9a–c und P10a–c jeweils von 100 % auf 50 % bzw. auf 10 % reduziert.

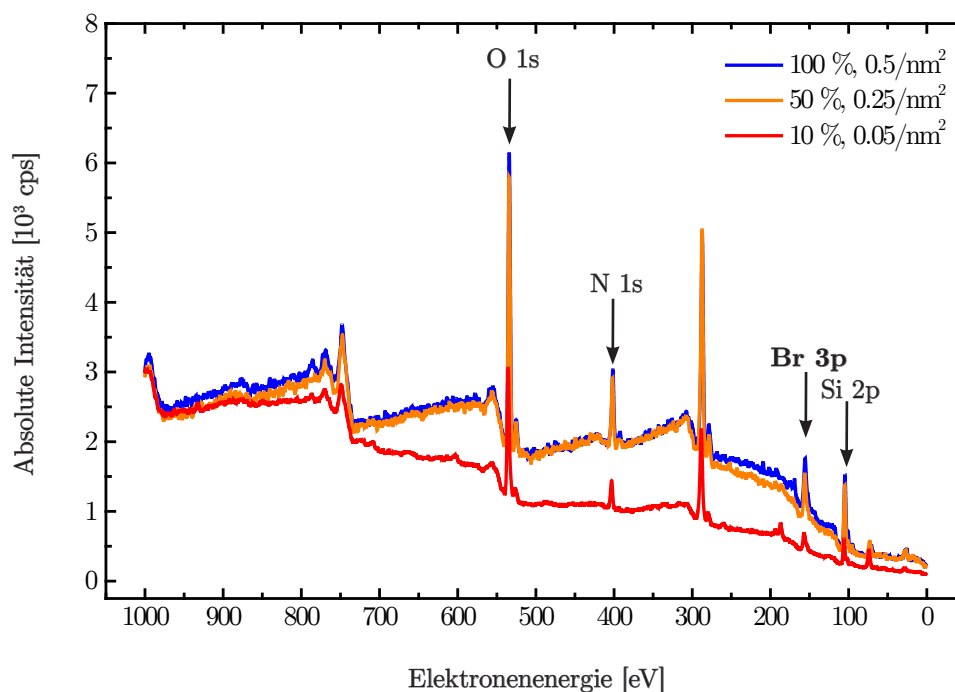


Abbildung 6.4: XPS-Spektren der Si(100)-Oberfläche, welche mit Gemischen verschiedener Zusammensetzung aus ATRP-aktiver und -inaktiver Molekülspezies behandelt werden. In [%] wird der Anteil des aktiven Initiators α -Br im Gemisch angegeben. Markiert sind die Energien der Br3p-, N1s-, O1s- und Si2p-Photoelektronen.

Die Photoelektronen aus dem 3p-Orbital des Bromatoms besitzen eine Energie von etwa 155 eV. Zusätzlich werden in den Spektren auch die Energien der Photoelektronen aus dem 1s-Orbital des Sauerstoffatoms und des Stickstoffatoms bei 534 eV und 402 eV gefunden. Bei einer Energie von 105 eV kann zusätzlich das Signal der 2p-Orbitale der Siliciumatome, aus den Siloxangruppen aus dem APS-Molekül gezeigt werden. Die Flächen unterhalb der Peaks werden bestimmt und jeweils zwischen 0–100 % skaliert. In Abbildung 6.5 sind diese gegen den Anteil der aktiven Initiatorkonzentration im Gemisch aufgetragen.

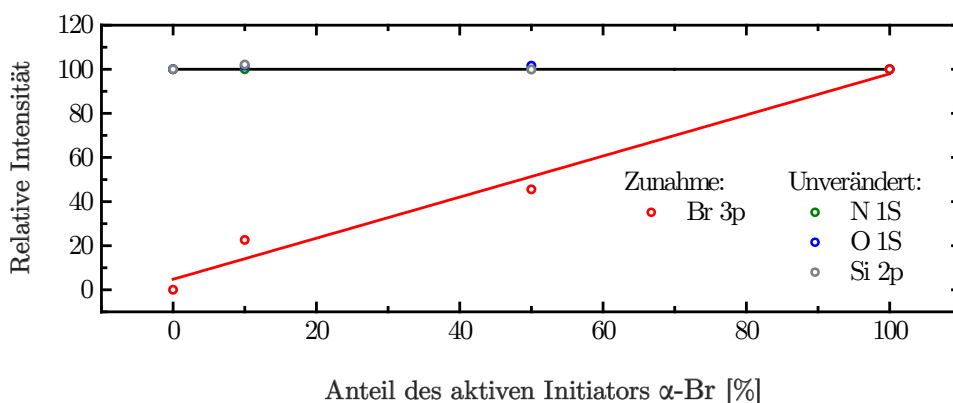


Abbildung 6.5: Skalierte Intensität in [%] der Br3p, N1s, O1s und Si2p-Signale als Funktion des Anteils der aktiven Initiatorkomponente im Gemisch. Rote Trendlinie: Linearer Fit des Br3p-Signals.

Es zeigt sich sehr deutlich, dass die relative Intensität des Br3p-Signals linear mit einer Steigung von 1 abfällt, wenn der Anteil des aktiven Initiators im Gemisch verringert wird. Der Fehler der Geradensteigung beträgt etwa 10 %. Gleichzeitig bleibt erwartungsgemäß das Signal für Stickstoff, Sauerstoff und Silicium unverändert. Insbesondere aus dem unveränderten Si2p-Signal kann geschlussfolgert werden, dass die APS-Monoschicht bei der Reaktion mit den unterschiedlichen Gemischen unbeeinflusst bleibt. Insgesamt eignet sich die Verwendung von Gemischen aus einer chemisch ähnlichen ATRP-aktiven und ATRP-inaktiven Molekülspezies hervorragend, um die Initiatordichte an der Oberfläche gezielt einzustellen.

Für alle Diskussionen hinsichtlich der Pfropfdichte in dieser Arbeit wird angenommen, dass die effektive relative Pfropfdichte der Polymerbürste direkt proportional mit der Konzentration der aktiven Initiatormoleküle an der Oberfläche skaliert. Wird beispielsweise der Anteil von α -Br in der Lösung auf 50 % reduziert, beträgt auch die Konzentration von α -Br auf der Oberfläche 50 % und damit wird auch die relative Pfropfdichte der Polymerbürste auf 50 % reduziert. Diese einfache Annahme beruht darauf, dass die Effizienz der Initiatorgruppennutzung unabhängig von der Dichte der Belegung ist. Gerade bei sehr hohen Initiatorbelegungen trifft diese Annahme jedoch nicht mehr zu, da aus sterischen Gründen nicht alle Initiatorgruppen auch Ketten ausbilden können. Die Konsequenz

hieraus ist, dass bei der Reduzierung der Initiatorgruppenkonzentration an der Oberfläche um beispielsweise einen Faktor 2 die effektive Pfropfdichte der Polymerbürste um einen kleineren Faktor abnimmt. Grundsätzlich stellt sich somit die Frage, ob sich die Proben der beiden Pfropfdichteserien P9a–c und P10a–c in diesem kritischen Bereich befinden. Dies hätte beispielsweise zur Folge, dass die tatsächliche Pfropfdichte der 100 %-Probe effektiv zwischen 100 % und 0 % liegen würde, je nachdem wie groß der Anteil nicht nutzbarer Initiatorgruppen ist.

Insgesamt ist dieser Fragestellung schwierig nachzugehen, weil die absolute Initiatorgruppendichte an der Oberfläche unbekannt ist und von mehreren Faktoren, insbesondere der APS-Moleküldichte abhängt. Für eine 100 %-Probe wird aus den Volumeneigenschaften der Polymerbürste in Kapitel 6.1.1 nach Gleichung (2.4) eine effektive Pfropfdichte von 0.5 Ketten/nm^2 abgeschätzt. Damit also ein direkt proportionaler Zusammenhang innerhalb einer Pfropfdichteserie besteht, sollte die nutzbare Initiatorgruppendichte bei der 100 %-Probe maximal $0.5/\text{nm}^2$ betragen. Diese Annahme ist durchaus plausibel vor dem Hintergrund, dass APS keine hochgeordneten Monoschichten bildet.

Experimentell spricht aber die Abnahme der trockenen Schichtdicke innerhalb der jeweiligen Pfropfdichteserie (siehe Abbildung 6.6) dafür, dass durch die Reduzierung der Initiatorgruppendichte an der Oberfläche auch die effektive Pfropfdichte der Polymerbürste direkt proportional abnimmt. Darüber hinaus lassen sich die Datenpunkte sich gut mittels der analytischen Lösung des Alexander-de Gennes-Modells (Gleichung (2.7)) beschreiben, in welchem die Schichtdicke einer Polymerbürste mit der dritten Wurzel der Pfropfdichte skaliert. Dieser Abhängigkeit wird für Polymerbürsten bis zu einer Pfropfdichte von $0.5/\text{nm}^2$ angegeben [81]. Dies spricht experimentell dafür, dass es an der Oberfläche vermutlich keine ungenutzten Initiatorgruppen gibt, da ansonsten bei den Proben P9b oder P10b größere Schichtdicken zu erwarten wären, welche mit dem Modell nicht mehr beschrieben werden können.

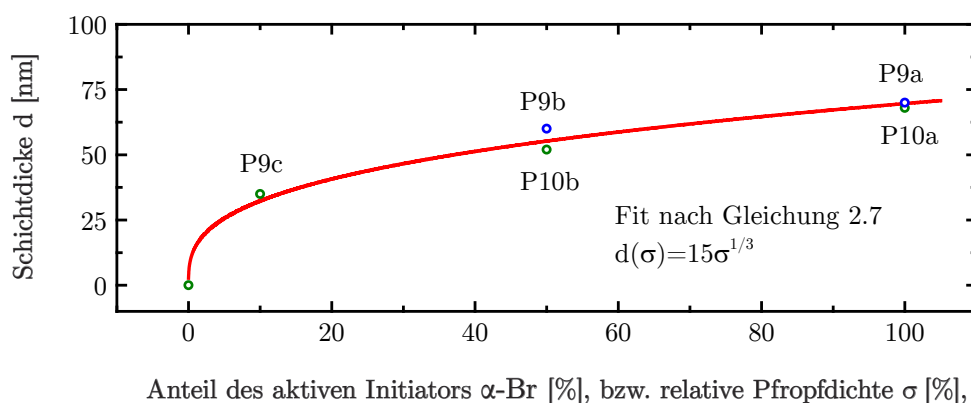


Abbildung 6.6: Trockene Schichtdicken als Funktion der prozentualen aktiven Initiatorkonzentration für die Pfropfdichteserie P9a–c und P10a–c. Es wird angenommen, dass diese direkt proportional zur relativen Pfropfdichte der Polymerbürste skaliert (siehe Beschreibung im Text). Rote Trendlinie: Fit der Daten mit Gleichung (2.7) nach dem Alexander-de Gennes-Modell.

6.2. Programmentwicklung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Programme entwickelt, welche zur Messung und Auswertung der Daten eingesetzt werden. Deren Funktionsweise soll anhand der jeweiligen grafischen Oberfläche erläutert werden.

Insgesamt wurden zwei Steuerungsprogramme entwickelt, welche im Folgenden in den Kapiteln 6.2.1 und 6.2.2 erläutert werden. Diese wurden in der Programmiersprache C# unter Verwendung der Entwicklungsumgebung Microsoft Visual Studio 2012 programmiert. Mit dem Programm A werden die Geräte im experimentellen Aufbau angesteuert, welche für die Durchführung der stationären und stroboskopischen Lasermanipulationsexperimente verwendet werden (siehe Abbildung 3.8). Programm B wird zur Durchführung der stationären Heiz- und Kühlexperimente eingesetzt (siehe Abbildung 3.9). Für die Auswertung der Rohbilder wurde zusätzlich ein Auswertungsprogramm entwickelt. Dieses wird in der Programmiersprache Object Pascal in der Entwicklungsumgebung Delphi XE2 (*Embarcadero Technologies*) geschrieben. Erläuterungen hierzu folgen in Teilkapitel 6.2.3.

Zusätzlich wurden kleinere Programme entwickelt, um beispielsweise die Photodiode oder den Laserleistungsmesskopf vom Steuerungsprogramm getrennt betreiben zu können sowie Algorithmen geschrieben, mit welchen digitale Rastergrafiken in Fahrbefehle übersetzt werden können, um beispielsweise bei der Laserstrukturierung (siehe Kapitel 3.2.1) Muster auf Basis eines beliebigen Bildmotives zu schreiben.

6.2.1. Steuerungsprogramm A

In Abbildung 6.7 ist die grafische Oberfläche des Hauptprogramms gezeigt. Zur Übersicht sind zusammengehörende Funktionen jeweils in einzelnen Gruppierungen zusammengefasst. Zusätzlich werden vier Registerkarten implementiert, mit welchen innerhalb des Programms weitere Zusatzfunktionen aufgerufen werden können. Die grafischen Oberflächen dieser Registerkarten sind in Abbildung 6.8 zusammengefasst.

Bei Programmstart wird die Framegrabberkarte (III) und die Kamera initialisiert (siehe Blockschaltplan Abbildung 3.8 in Kapitel 3.4.2). Im Vorschaumodus wird in (1a) das Echtzeitbild der Kamera angezeigt und in (1b) ist eine Übersichtskarte der gesamten Arbeitsfläche gezeigt. Das gelbe Quadrat markiert in (1a) die aktuelle Position des Laserspots auf der Probe und in (1b) jene Stelle auf der Probe, welche mit der Kamera aktuell betrachtet wird. Zur besseren Fokusjustage kann der Kontrast des Kamerabildes verstärkt werden. Über die verschiebbaren grünen und gelben rechteckigen Balken besteht zusätz-

lich eine direkte Möglichkeit zur Abstandsmessung auf dem Kamerabild. Die aktuellen Betriebsparameter der Kamera *Bildfrequenz*, *Verschlusszeit* werden in (2) angezeigt. Diese können in (3) geändert werden. Zusätzlich können hier auch die digitale Größe des Kamerabildes und der *Experimentname* eingegeben werden, welcher als Präfix für die Speicherung von Einzelbildern oder Bildserien fungiert. Zusätzlich besteht in (4) über eine Kommandozeile auch eine direkte Kommunikationsmöglichkeit mit der Kamera. Für die wichtigsten Funktionen, wie die *Analog- und Digitalverstärkung* beim Auslesen des CCD-Chips sowie ein Helligkeitsausgleich beider CCD-Chiphälften (*Lageverschiebung*) sind hier Schaltflächen und Eingabefelder implementiert.

Neben der Kamera werden bei Programmstart auch beide Funktionsgeneratoren initialisiert. In (5) können die wichtigsten Einstellungen für den Funktionsgenerator II vorgenommen werden, welcher die Steuerspannung und das Blanking-Signal für den AOTF-Treiber erzeugt. Über den Schieberegler wird die Steuerspannung eingestellt und über das Markierungsfeld *Laser akt.* kann das Blanking manuell gesetzt werden. Mit dem Markierungsfeld *Dauerbetrieb* wird die Steuerspannung entweder kontinuierlich (DC) oder gepulst (AC) ausgegeben. Im gepulsten Betrieb wird die Länge einer Laserperiode in Eingabefeld A und die Pulsdauer in Eingabefeld B eingestellt. Wird in (5) zusätzlich die *Leistungsmessung* aktiviert, wird die Photospannung der Photodiode alle 100 ms ausgelesen und neben dem Bezeichner *Zähler* angezeigt. Mit der in Kapitel 3.4.3.3 gezeigten Kalibrierung wird die Photospannung automatisch in die tatsächliche Laserleistung umgerechnet. Im Zusatzmodul *Leistungsmessung* besteht ferner die Möglichkeit, neue Kalibrierkurven automatisiert aufzunehmen.

In (6) sind die wichtigsten Funktionen für die automatisierte Durchführung der stationären und stroboskopischen Laserexperimente zusammengefasst. Ist das Optionsfeld *Vorschau* gewählt, können im Live-Modus Einzelbilder der aktuellen Vorschau (Schaltfläche *Einzelbild*) sowie Hintergrundaufnahmen der aktuellen Vorschau ohne Lasermanipulation (Schaltfläche *Hintergrund-Aufnahme*) aufgenommen werden. Wird das Makro *2. station. Laserexperiment* gewählt, wird vollautomatisiert ein stationäres Laserexperiment durchgeführt. Der methodische Ablauf wird Kapitel 3.5.2.1 ausgeführt.

Für stroboskopische Experimente muss in (6) das Optionsfeld *Aufnahme* gewählt werden. In diesem Fall werden die Framegrabberkarte (III) und der Funktionsgenerator (II) in ihren Bereitschaftsmodus versetzt und warten jeweils auf den externen Trigger durch den Funktionsgenerator (I) (siehe Blockschaltplan Abbildung 3.8). Die Anzahl der aufzunehmenden Bilder im Experiment wird durch das Eingabefeld *Sequenzlänge* festgelegt. Über die Schaltfläche *1. Strobos. Experiment* wird das stroboskopische Experiment initialisiert. Während einer stroboskopischen Aufnahme wird die mit der Photodiode gemessenen Laserleistung und die daraus berechnete absolute Laserleistung zur Kontrolle mit aufgezeichnet. Alle Aufnahmen werden zunächst temporär im Puffer des Programms abgelegt. Nach Ablauf des Experiments kann in (7) diese Aufnahmeserie verworfen oder lokal abgespeichert werden. Zusätzlich kann über den Schieberegler ein aktuelles Bild aus der

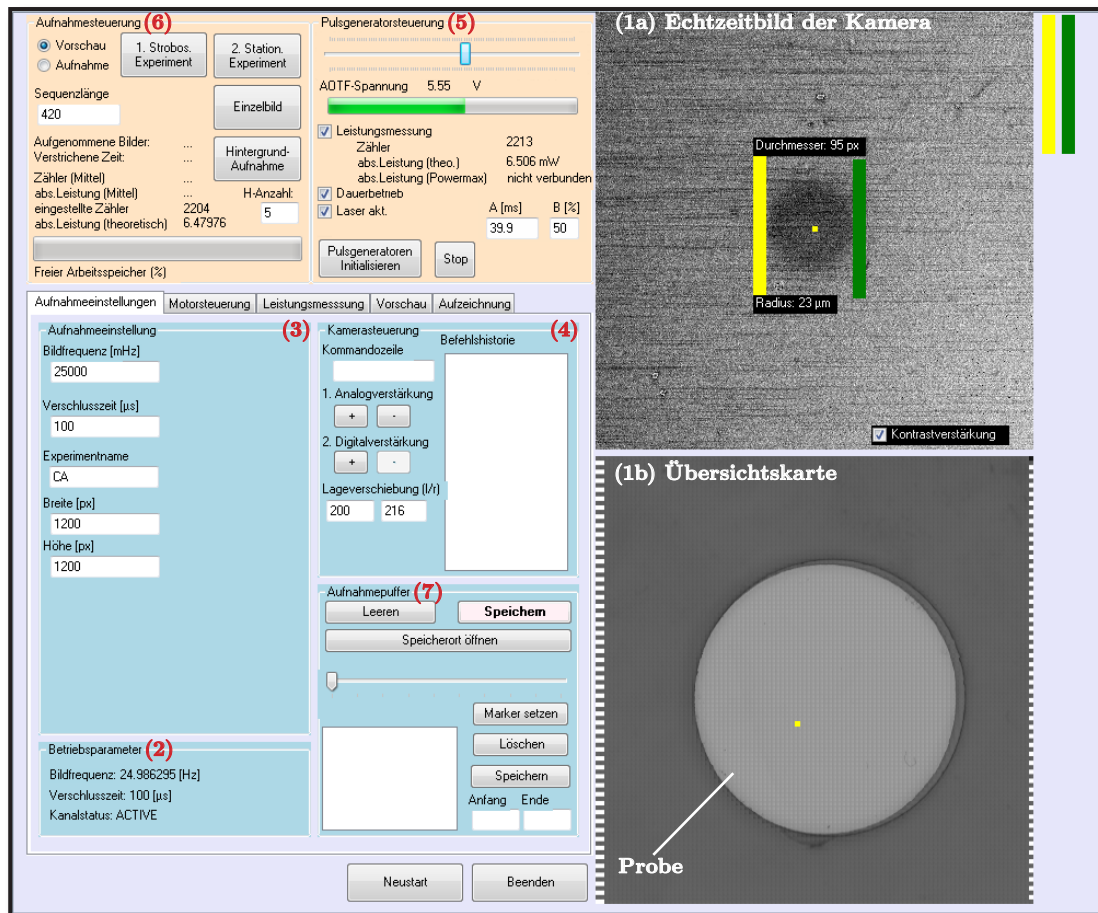


Abbildung 6.7: Grafische Oberfläche des Steuerungsprogramms A bei der stationären Laser-manipulation der Polymerbürste P3 (65 nm) mit einer Laserleistung von $P = 6.5 \text{ mW}$. Zur verbesserten Darstellung wird die Kontrastverstärkung im Vorschaubild aktiviert.

Bildserie im Puffer ausgewählt und in (1a) betrachtet werden. An dieser ausgewählten Position in der Bildserie kann über die Schaltfläche *Marker setzen* eine Schnittmarke gesetzt werden, um so gegebenenfalls nur Teile der Bildserie zu exportieren. In die Eingabefelder *Anfang* und *Ende* kann alternativ direkt ein Bereich der Bildserie eingegeben werden, welcher abgespeichert werden soll.

Anhand von Abbildung 6.8 sollen im Folgenden die implementierten Zusatzfunktionen auf den weiteren Registerkarten erläutert werden. Unter der Registerkarte *Motorsteuerung* sind alle Funktionen zusammengefasst die benötigt werden, um mit dem Motorcontroller (*MC-2000*, *Micos*) zu kommunizieren, welcher für die Ansteuerung der Schrittmotoren im Verschiebetisch verantwortlich ist. Bei Programmstart ist die Verbindung standardmäßig getrennt und muss über die Schaltfläche *MC verbinden* aktiviert werden. Für die direkte Kommunikation wird auch hier eine Kommandozeile implementiert. Der Motorcontroller arbeitet mit der systemeigenen Interpretersprache Venus-1. Einmalig nach Verbinden müssen die Kommandos *Range* und *Cal* abgesendet werden. Diese dienen dazu, das

gesamte Fahrfeld zu kalibrieren, indem die Schrittmotoren angewiesen werden, an ihre jeweilige Endschalterposition zu fahren. Hierfür werden zwei Schaltflächen implementiert. Die Größe des gesamten Fahrfeldes in Abbildung 6.7 (1b) beträgt $(40 \times 40) \text{ mm}^2$. Bei den Bezeichnern x und y sind die aktuellen Koordinaten des Verschiebetisches abzulesen. Die zwei wichtigsten Kommandos sind relative Fahrbefehle $\langle \Delta x \Delta y r \rangle$ und absolute Fahrbefehle $\langle x y m \rangle$ (jeweils in [mm]). Die Festlegung von Geschwindigkeit v und Beschleunigung a erfolgt mit den Kommandos mit $\langle v sv \rangle$ in $[\mu\text{m/s}]$ bzw. $\langle a sa \rangle$ in $[\mu\text{m/s}^2]$. Hierfür sind bereits zwei Eingabefelder *Geschwindigkeit* und *Beschleunigung* implementiert. In das Textfeld *Programmbefehle* können mehrere Venus-Kommandos zu einem Makro zusammengefasst werden, welche dann sequenziell vom Motorcontroller abgearbeitet werden. Die Anzahl der Makrowiederholungen und die Wartezeit zwischen der Ausführung zweier Makros wird in dem numerischen Zähler unterhalb des Textfeldes eingestellt. Die externe Steuerung der Motoren erfolgt standardmäßig durch den eigenen Joystick des Motorcontrollers. Über die Schaltfläche *ext. Gamepad* wird zusätzlich die Steuerung der Motoren durch einen Xbox 360® Controller ermöglicht. Mit der Schaltfläche *Minimap erzeugen* kann eine neue Übersichtskarte (siehe Abbildung 6.7 (1b)) erstellt werden. Dazu fahren die beiden Schrittmotoren die Koordinate (0/0) an und anschließend wird zeilenweise die x-Koordinate relativ um jeweils die Länge des Sehfeldes der Kamera entlang der x-Achse verschoben und Einzelbilder aufgenommen, welche sukzessive zu einem Gesamtbild zusammengesetzt werden. Es besteht auch die Möglichkeit eine beliebige Rastergrafik als Übersichtskarte zu verwenden (Schaltfläche *Minimap einlesen*).

Unter der Registerkarte *Leistungsmessung* können neue Kalibrierkurven aufgenommen werden. Dazu wird zusätzlich zur Photodiode der Laserleistungdetektor in den Strahlengang vor dem fokussierenden Objektiv eingebaut. In den Eingabefeldern werden die Wellenlänge und die Empfindlichkeit des Detektors eingegeben. Zusätzlich wird das Messsignal über die Schaltfläche *Nullstellung* tariert. Über die Schaltfläche *Kalibrierung beginnen* wird die AOTF-Steuerspannung mit einer Schrittweite von 0.1 V/s erhöht und jeweils die Photodiodenspannung (rote Punkte) und die tatsächliche Laserleistung (blaue Punkte) aufgenommen.

Mit den Einstellungen unter der Registerkarte *Vorschau* kann die Echtzeitvorschau in (1a) angepasst werden. Wird das Markierungsfeld *Kontrastverstärkung* aktiviert, kann mit dem Verschieberegler *Unterer Schwellwert* bzw. *Oberer Schwellwert* der Kontrast festgelegt werden. Zusätzlich wird hier auch die Größe des Feldes definiert. Für die Angabe der Abstände in Mikrometern müssen die Kalibrierungsfaktoren aus der Kamerasehfeldkalibrierung (Kapitel 3.4.3.1) vorgegeben werden. Vordefiniert sind die Faktoren für die Objektive mit 10- und 40facher Vergrößerung, die durch das entsprechende Optionsfeld ausgewählt werden können. In das Eingabefeld *Skalierungsfaktor* können jedoch auch beliebige Kalibrierungsfaktoren eingetragen werden.

Unter der Registerkarte *Aufzeichnung* besteht abschließend die Möglichkeit im Vorschau-Modus ein Video aufzuzeichnen. Dazu wird mit *Video anlegen* lokal eine Video-Contain-

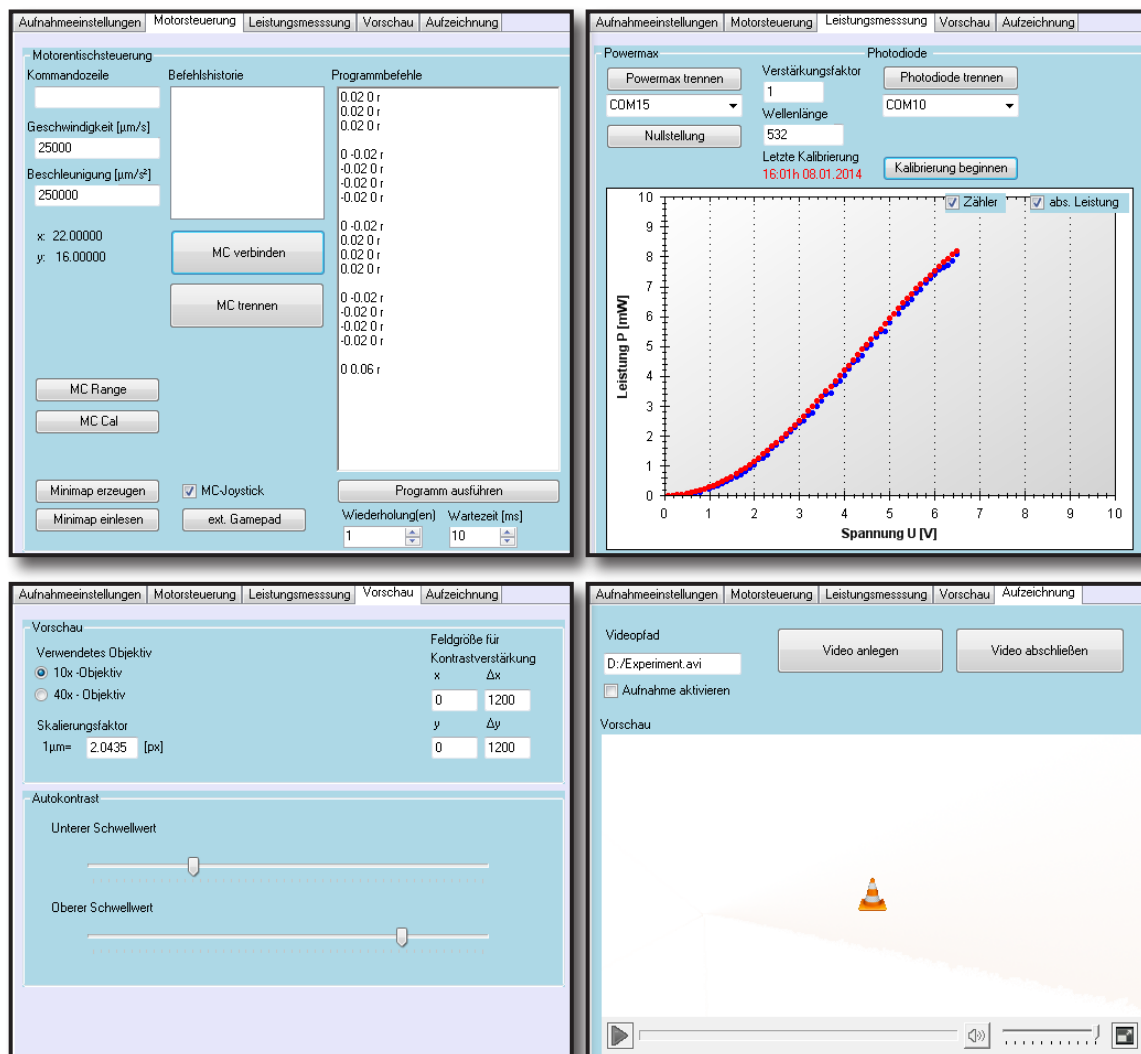


Abbildung 6.8: Grafische Oberflächen der Registerkarten mit den Funktionen Motorsteuerung, Leistungsmessung, Vorschau und Video-Aufzeichnung.

erdatei angelegt. Wird das Markierungsfeld *Aufnahme aktivieren* ausgewählt, werden alle Bilder, welche von der Framegrabberkarte erfasst werden, in diesem Kontainer abgelegt. Durch das An- und Abwählen dieser Funktion können auch mehrere Sequenzen hintereinander aufgenommen werden. Abschließend muss der Container über die Schaltfläche *Aufnahme abschließen* geschlossen werden. Mit einem VLC-Zusatzmodul (*Rev. 2.0.6 Twoflower*) besteht eine Möglichkeit, das Video eingebettet im Steuerungsprogramm zu betrachten.

6.2.2. Steuerungsprogramm B

In Abbildung 6.9 ist die grafische Oberfläche des Steuerungsprogramms B gezeigt. Zunächst muss in (1a-c) die Kommunikation mit der Kamera bzw. Videokoderkarte, dem Netzteil und dem Messinterface aufgebaut werden. Das Bild der Kamera, welches die Videokoderkarte ausliest, wird in (2a) sowie verkleinert in (2b) dargestellt. Der mittlere Grauwert des Kamerabildes sowie der aktuelle Temperaturwert am Thermistor wird in (3a) angezeigt. Dieser ergibt sich aus dem aktuellen Messwert des Picolog-Messinterfaces für U_{Picolog} und R_{Picolog} (3b). Je nach Thermistor muss dazu das entsprechende Optionsfeld gewählt werden, damit die korrekte empirische Fitgleichung des entsprechenden Thermistors für die Berechnung der Temperatur verwendet wird (siehe Erläuterungen in Kapitel 3.4.3.2).

Vor Beginn des stationären Heiz- und Kühlexperiments werden die Parameter maximaler Heizstrom und Heizdauer sowie die Vorlaufzeit für die Heizrampe definiert (entsprechende Erläuterungen in Kapitel 3.5.1). Hierfür sind in (4) drei Eingabefelder implementiert. Zusätzlich besteht die Möglichkeit im laufenden Betrieb die Heizrampe mit dem Markierungsfeld *Schneller Abbruch* vorzeitig zu beenden. Bei Markierung wird die Abkühlphase an der aktuellen Zeitposition eingeleitet. In (5) werden allgemeine Parameter, wie der Experimentname und die Aufnahmegeschwindigkeit, vorgegeben und mit dem Markierungsfeld *Aufnahme starten* wird das Experiment begonnen.

Die aufgezeichneten Parameter werden in der Tabelle (6) aufgelistet. In Spalte 1 wird der aktuelle Zeitschritt gespeichert, welcher in (3a) angezeigt wird. In den folgenden drei Spalten werden die Parameter des Netzteils $I_{\text{d,Theo}}$, $I_{\text{d,Mess}}$ und $U_{\text{d,Mess}}$ abgelegt, welche in (3c) angezeigt werden. Der vorgegebene Strom $I_{\text{d,Theo}}$ und der tatsächlich gemessene Strom $I_{\text{d,Mess}}$ werden zusätzlich im Diagramm (7) auf der linken Achse als blaue Kurven aufgetragen. Aus dem Produkt der angelegten Spannung $U_{\text{d,Mess}}$ und dem gemessenen Strom $I_{\text{d,Mess}}$ im Heizdraht wird die Heizleistung P berechnet, welche in (7) auf der rechten Achse als rote Kurve aufgetragen wird.

In Spalte 5 und 6 wird der Spannungsabfall am Thermistor U_{Picolog} (aus (3b)) sowie die daraus berechnete Temperatur aufgezeichnet (aus (3a)). Diese wird im Vorschaudiagramm (8) als rote Kurve auf der rechten Achse aufgetragen. Der mittlere Grauwert des aktuellen Bildes aus (3a) wird zusammen mit einer Vorschau in den letzten beiden Spalten abgelegt. Im Vorschaudiagramm (8) wird der Grauwert als blaue Kurve auf der linken Achse aufgetragen. Zusätzlich besteht die Möglichkeit das Originalbild mit abzuspeichern, wenn in (5) das Markierungsfeld *Kamerabilder aufnehmen* markiert wird.

Nach Abschluss des Experiments werden alle Werte in (6) mittels der Schaltfläche *Speichern* lokal als Liste abgespeichert.

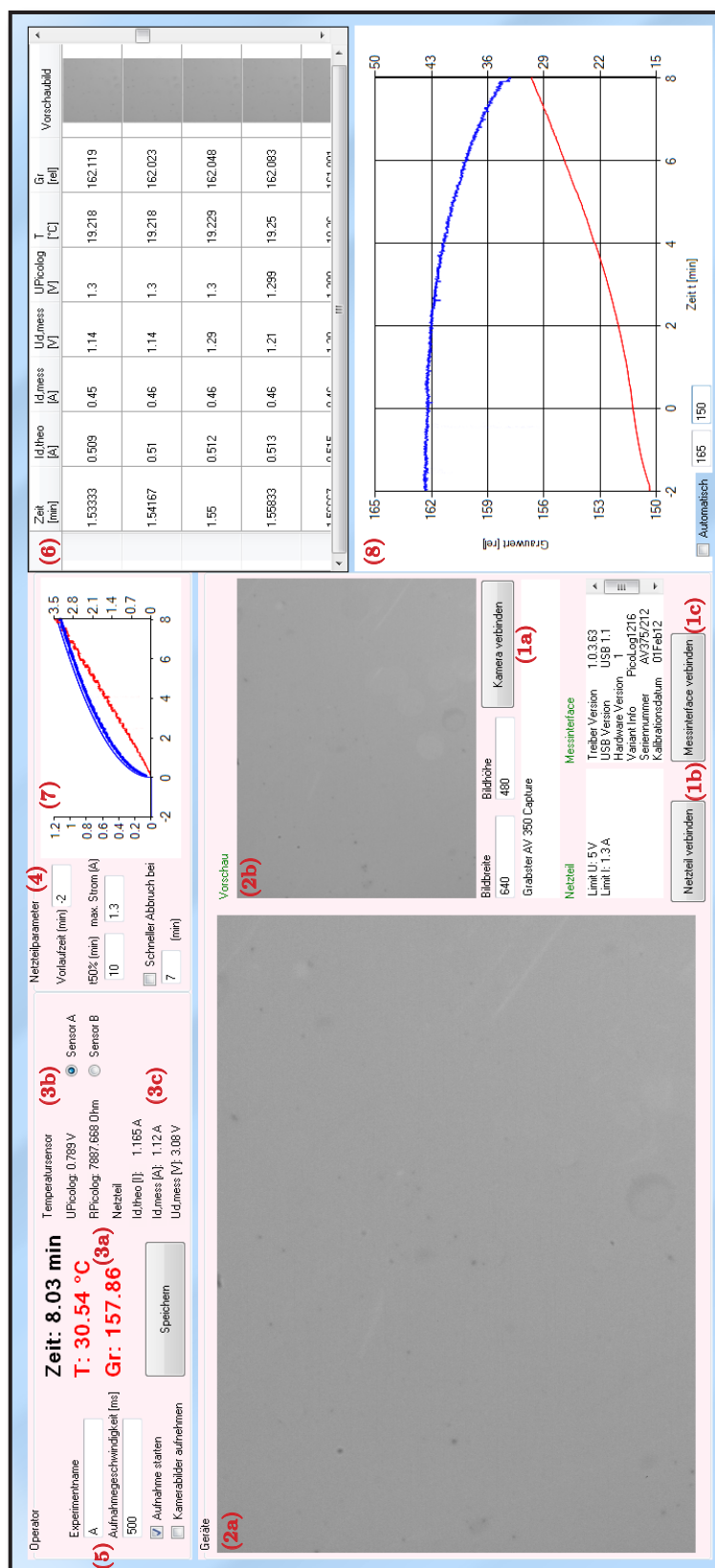


Abbildung 6.9: Grafische Oberfläche des Steuerungsprogramms B, während der Aufnahme eines stationären Heiz- und Kühlerexperimentes am Beispiel der Polymerbürste P1 (35 nm).

6.2.3. Auswertungsprogramm

Mit dem Auswertungsprogramm werden die Bildserien aus den stationären und stroboskopischen Laserexperimenten analysiert. Ein besonderer Schwerpunkt bei der Entwicklung ist dabei, ein sehr effizientes Programm zu entwerfen. In einer typischen Bildserie werden 400 Bilder analysiert. Bei einer Grauwertanalyse auf ausgewählten Kreisringen (siehe Kapitel 3.5.3.2) sind bis zu 50 Einzelradien pro Bild auszuwerten und bei der Bestimmung des Linienprofils werden pro Bild bis zu 200 Radien ausgewertet (siehe Kapitel 3.5.2.1 und Kapitel 3.5.3.1).

Das Auswertungsprogramm gliedert sich in ein Haupt- und ein Zusatzmodul. In Abbildung 6.10 ist die grafische Oberfläche des Hauptmoduls gezeigt, mit welchem die Grauwertanalyse auf ausgewählten Kreisringen durchgeführt wird. In (1a) wird der Sehfeldkalibrierungsfaktor für das verwendete Objektiv eingestellt. Vordefiniert sind die Faktoren für die Objektive mit 10- und 40facher Vergrößerung und können durch das entsprechende Optionsfeld ausgewählt werden. In das Eingabefeld können auch beliebige Kalibrierungsfaktoren eingetragen werden. Handelt es sich um eine Bildserie aus einem stroboskopischen Experiment, muss im Zähler *Zeitschritt* die Verschlusszeit eines Bildes eingetragen werden, damit einem Bilderindex s eine Zeit t zugeordnet werden kann. Mit dem Markierungsfeld in (1b) kann die Aktualisierung der grafischen Oberflächen abgeschaltet werden. Dadurch wird die Effizienz des Programms gesteigert.

In der Gruppierung Messserie (2) wird über die Schaltfläche *Öffnen* unter Verwendung eines Dateidialogs eine Bildserie in die Liste eingelesen. Wird ein Element ausgewählt erscheint in (3) eine Vorschau des aktuellen Bildes. In dieser kann ein Bereich ausgewählt werden, welcher dann auf der Arbeitsfläche in (4a) dargestellt wird. Dazu befinden sich in der Gruppierung (4b) verschiedene Optionen. Mit den vier Zählern x , Δx bzw. y , Δy kann die Größe des Ausschnitts manuell festgelegt werden und mit dem Zähler darunter wird die Vergrößerungsstufe des Ausschnitts eingestellt. Zusätzlich wird eine Autokontastfunktion implementiert, um das Bild der Schaltstruktur deutlicher darzustellen. Durch das Anwählen eines Bildpunkts auf der Arbeitsfläche werden in der Tabelle (5) die Koordinaten gespeichert und können über die Schaltfläche *Zwischenablage* aus dem Programm heraus kopiert werden.

Für jede Messserie müssen die Mittelpunktskordinaten M_x und M_y definiert werden. Dazu sind in (6a) zwei Eingabefelder implementiert. Über die Schaltfläche *Mittelpunkt speichern* werden diese auch im Datenordner abgelegt. Durch das Eintragen eines Radius in das Eingabefeld *Aktueller Radius* wird der entsprechende Kreisring berechnet und auf die Arbeitsfläche gezeichnet. Zur Berechnung eines gerasterten Kreisringes wird die Kreisvariante des Bresenham-Algorithmus eingesetzt. Im Gegensatz zu trigonometrischen Berechnungen handelt es sich hier um einen deutlich schnelleren Algorithmus.

In die Liste (6b) werden alle Grauwerte auf dem berechneten Kreisring aufgelistet und in der letzten Zeile arithmetisch gemittelt zusammengefasst. Über die Schaltfläche

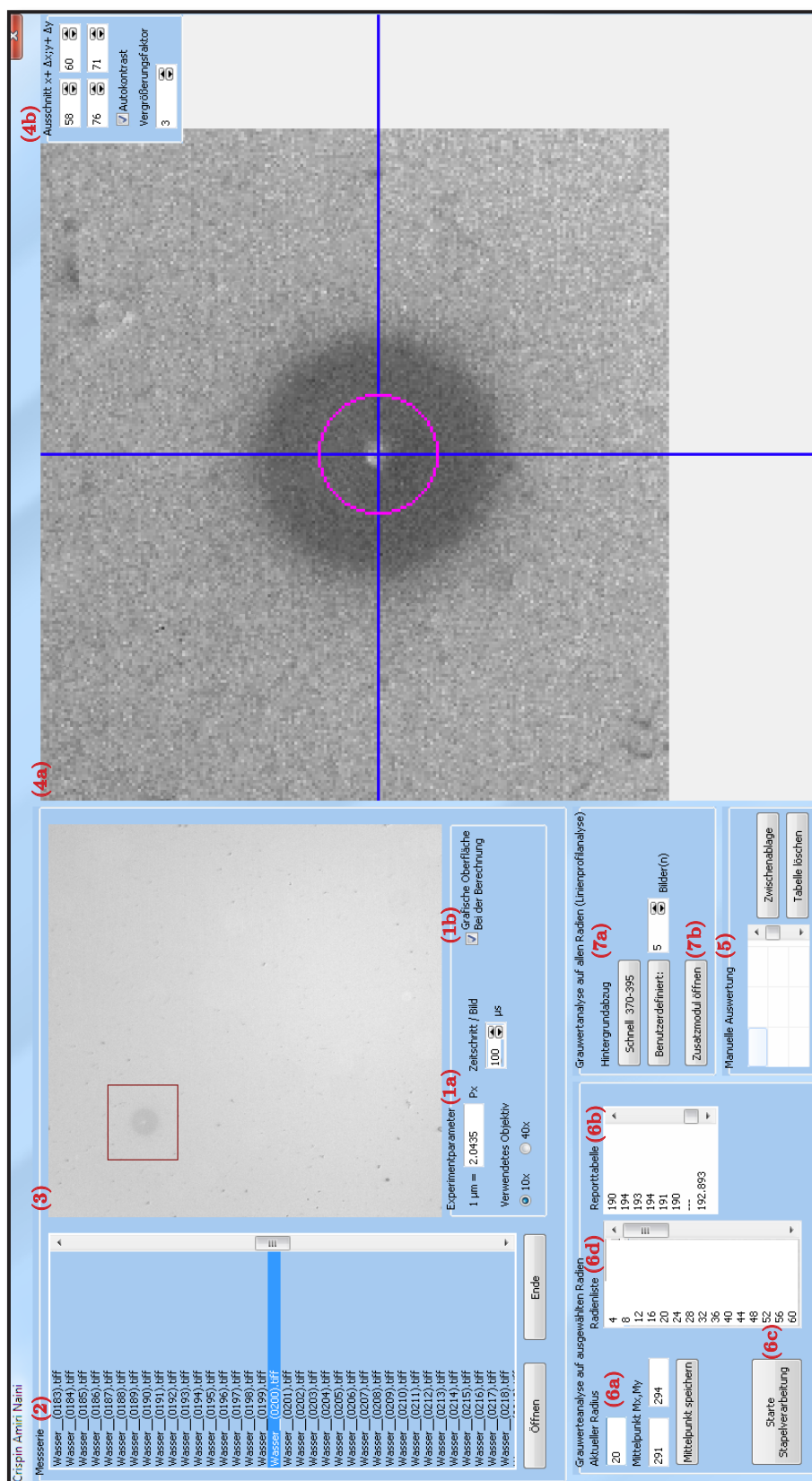


Abbildung 6.10: Grafische Oberfläche des Hauptmoduls des Auswertungsprogramms. Geladen ist eine stroboskopische Aufnahme zum Zeitpunkt $t = 20$ ms der Probe P3 (65 nm) bei $P = 6.5$ mW in Wasser.

Stapelverarbeitung (6c) werden sequenziell alle Bilder in der Liste (2) abgearbeitet und auf jedem Bild die mittleren Grauwerte auf den Radian analysiert, welche in der Liste *Radienliste (6d)* eingetragen sind. Nach Abarbeitung der Bildserie werden alle weiteren mathematischen Schritte (siehe Kapitel 3.5.3.2) ausgeführt und die Ergebnisse im aktuellen Datenordner gespeichert. Wird dabei die Aktualisierung der grafischen Oberfläche in (1b) deaktiviert, dauert die Auswertung für eine Serie etwa 3 Minuten.

Für die Analyse eines radial gemittelten Linienprofils nach der in Kapitel 3.5.2.1 bzw. Kapitel 3.5.3.1 beschriebenen Methode muss erst in (7a) ein Hintergrundbild bestimmt werden. Über die Schaltfläche *Schnell* kann eine Bildserie, welche mit dem stroboskopischen Schema A (siehe Tabelle 3.5) aufgenommen wurde, sofort analysiert werden. Es besteht über die Schaltfläche *Benutzerdefiniert* auch die Möglichkeit einen beliebigen Hintergrund über eine definierte Anzahl von Bildern ab der aktuellen Indexposition der Liste (2) durchzuführen. Für die Analyse eines radial gemittelten Linienprofils muss das Zusatzmodul in (7b) geöffnet werden. Die grafische Oberfläche ist in Abbildung 6.11 gezeigt.

Bei Öffnung des Zusatzmoduls werden automatisch alle Radian auf dem aktuellen Bild analysiert und das berechnete Linienprofil unter Implementierung der Gleichungen (3.12)–(3.14) skaliert. Das skalierte Linienprofil in $[\mu\text{m}]$ wird in (8a) sowie als halbseitiger vergrößerter Ausschnitt am Zentrum in (8b) gezeigt. Die jeweiligen Bereiche, die zur Skalierung verwendet worden sind, werden mit roten Balken gekennzeichnet. Mit den Schaltflächen in (9a) $+\Delta S$ und $-\Delta S$ (S steht hier für Quellgrad) kann die Position des unteren Plateaus gegebenenfalls noch mit dem Wert in dem dazugehörigen Eingabefeld korrigiert werden. Zusätzlich kann die Suche des Minimums mit Gleichung (3.12) mit dem Zähler in (9b) eingeschränkt werden.

Nach der Skalierung wird automatisch bei $S = 0.5$ der Radius r_{lc} bestimmt und als vertikaler grüner Balken in (9a) und (9b) eingezeichnet sowie im Eingabefeld (9c) angezeigt. Über die Schaltfläche *Profil speichern* in (9d) wird das aktuelle Linienprofil lokal im Datenordner abgelegt. Der bestimmte Radius r_{lc} kann zusätzlich mit der zweiten Schaltfläche zu einer Liste hinzugefügt werden, welche ebenfalls lokal im Datenordner abgelegt wird. Der gesamte Vorgang kann als automatisierte Stapelverarbeitung über die Schaltfläche *Verarbeitung starten* in (10) sequenziell für alle Bilder in der Liste (2) ab der aktuellen Indexposition durchgeführt werden.

In der Gruppierung *Optionale Rechnungen* kann zusätzlich das hintergrundkorrigierte Bild bei Aktivierung des Markierungsfeldes in (11) berechnet und mit exportiert werden. Dieses wird in der Vorschau (12a) angezeigt. Mit einem OpenGL-Zusatzmodul in (12b) wird zusätzlich eine frei schwenkbare dreidimensionale Darstellung des Bildes angezeigt. Entsprechende Einstellungen zum Kontrast des 2d-Bildes bzw. zur Tiefe des 3d-Bildes sind in (12c) zusammengefasst.

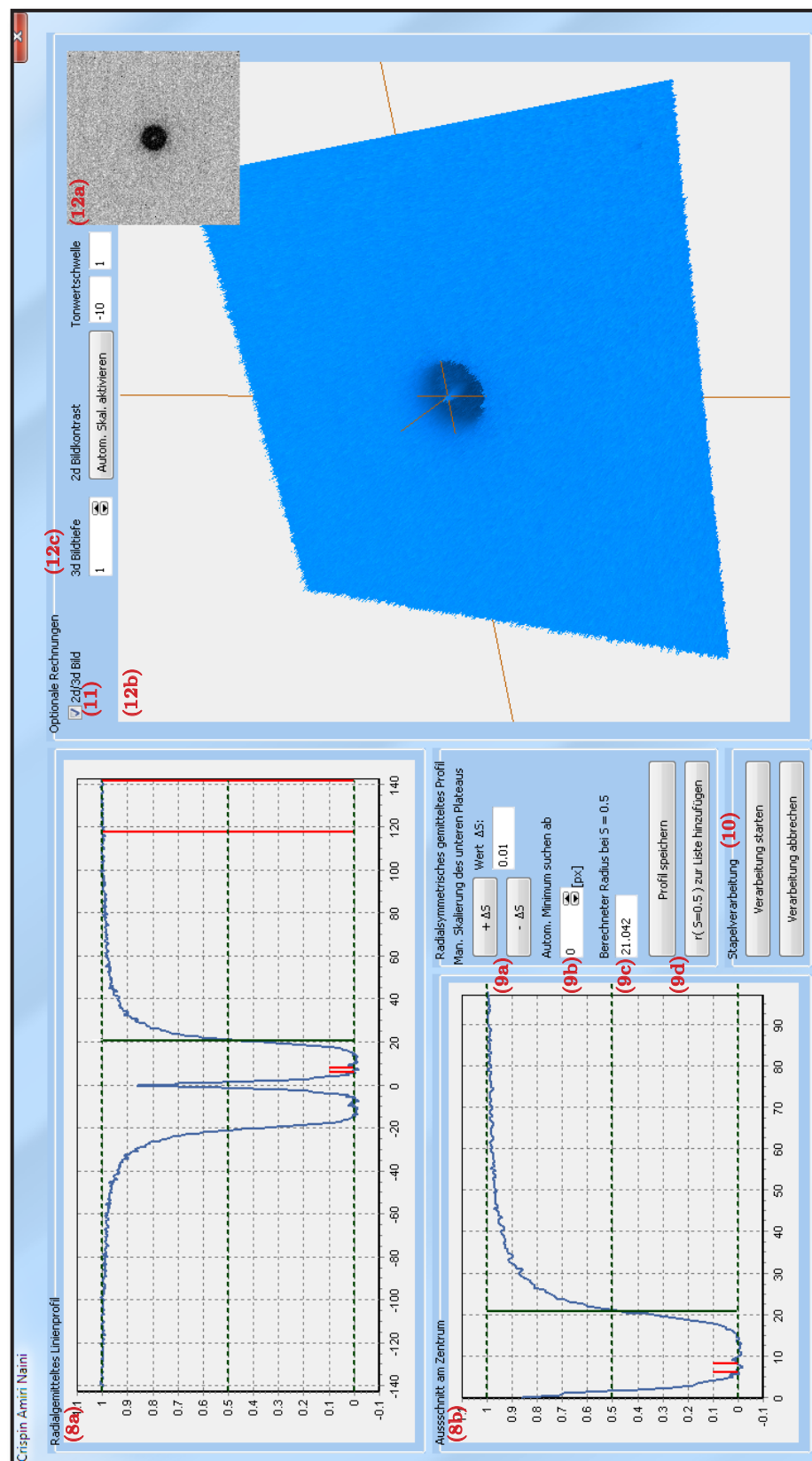


Abbildung 6.11: Grafische Oberfläche des Zusatzmoduls. Geladen ist eine stroboskopische Aufnahme zum Zeitpunkt $t = 20 \text{ ms}$ der Probe P3 (65 nm) bei $P = 6.5 \text{ mW}$ in Wasser.

6.3. Berechnung optischer Eigenschaften

In diesem Kapitel soll rechnerisch am Beispiel einer PNIPAAm-Bürste mit einer trockenen Schichtdicke von 65 nm gezeigt werden, dass das Rohsignal $G_w(s,x,y)$ der verwendeten Kameras Watec 902H und Dalsa DS-21-02m30 eine lineare Funktion des Quellverhältnisses bis $S_v = 3$ ist. (Für die experimentell verwendeten PNIPAAm-Bürsten mit Schichtdicken bis etwa 65 nm wird $S_v = 3$ angenommen (siehe Kapitel 4.3.2)).

Auch für alle bearbeiteten Messsignale $\overline{G_w}^*(s)$ (stationäre Heiz- und Kühlexperimente), $\overline{G_w}'(s,r)$ (stationäre Laserexperimente) und $\overline{G_w}'(t)$ bzw. $\overline{G_w}'(s)$ (stroboskopische Laserexperimente) gilt automatisch dieser lineare Zusammenhang, da durch mathematische Operationen wie das lineare Skalieren, arithmetisches Mitteln oder Subtrahieren von Hintergrundaufnahmen der lineare Zusammenhang erhalten bleibt.

Grundsätzlich setzt sich das Rohsignal $G_w(s,x,y)$ der Kameras aus drei Komponenten zusammen, welche miteinander bilanziert werden. Die wichtigste Komponente ist die Änderung des wellenlängenabhängigen Reflexionsgrads $R_x(\lambda)$ als Funktion des Quellgrads. In Kapitel 2.4.3 werden dazu die theoretischen Grundlagen erläutert, warum sich der wellenlängenabhängige Reflexionsgrad $R_x(\lambda)$ ändert, wenn die Höhe der Polymerbürste beim Schaltprozess zu- bzw. abnimmt.










Im ersten Kapitel 6.3.1 wird $R_x(\lambda)$ für verschiedene Quellgrade berechnet und daraus der skalierte Reflexionsgrad \overline{R}_x gemittelt über alle Wellenlängen gegen das Quellverhältnis aufgetragen. Im zweiten Kapitel 6.3.2 wird $R_x(\lambda)$ mit dem Emissionsspektrum der Beleuchtungsquelle und der Effizienzkurve der verwendeten Kamera gewichtet. Das gewichtete Signal wird im Folgenden mit $R_x^*(\lambda)$ gekennzeichnet. Hier wird abschließend der mittlere skalierte gewichtete Reflexionsgrad \overline{R}_x^* gegen das Quellverhältnis aufgetragen. Dieser entspricht dem Rohsignal der Kamera $G_w(s,x,y)$.

6.3.1. Berechnung des mittleren Reflexionsgrads

Im ersten Schritt wird der Reflexionsgrad R_x als Funktion der Wellenlänge für verschiedene Quellverhältnisse S_v berechnet. Die Rechnungen werden mit einem Programm zur Berechnung optischer Eigenschaften von dünnen Filmen (*FilmStar*, *FTG Software*) in Kooperation mit Martin Jerman (*Optikwerkstatt*, *Uni. DuE*) durchgeführt. Dazu werden die Schichten des Systems Silicium, PNIPAAm und Wasser unter Angabe der entsprechenden Schichtdicken d und des Realanteils der Brechungsindizes n_b vorgegeben.

Die Schichtdicke des Siliciumfilms beträgt 150 nm (siehe Kapitel 2.4.3) und der Brechungsindex wird aus den jeweiligen Volumeneigenschaften übernommen. Hierbei handelt es sich

Tabelle 6.5: Zusammenfassung der Schichtdickenparameter und Brechungsindizes der PNIPAAm-Schicht für die optischen Rechnungen in Abbildung 6.12b) und c).

Quellverhältnis S_v	Schichtdicke d	0 % Wasser	30 % Wasser	Farbcode
1	$d_0 = 65$	$n_{b,0} = 1.52$	$n_{b,0} = 1.46$	
1.5	97.5	1.45667	1.41667	
2	130	1.425	1.395	
2.5	162.5	1.406	1.382	
3	195	1.39333	1.37333	
3.5	227.5	1.38429	1.36714	
4	260	1.3775	1.3625	
4.5	292.5	1.37222	1.35889	
5	325	1.368	1.356	

um konstante Eigenschaften, die in allen Rechnungen unverändert bleiben, da sich die Schichtdicke und der Brechungsindex des Siliciumfilms während des Schaltprozesses nicht ändert. Stattdessen ändert sich während des Schaltprozesses zum einen die Schichtdicke und zum anderen der Brechungsindex der PNIPAAm-Bürste. Die Berechnung erfolgt insgesamt für einen Quellverhältnisbereich von $1 < S_v < 5$ in 0.5-Schritten. Für eine PNIPAAm-Bürste mit 65 nm trockener Schichtdicke ergeben sich dann Schichtdicken von 65, 97.5, 130 usw. bis 325 nm. Diese Daten sind in Spalte 1 und 2 in Tabelle 6.5 zusammengefasst.

Im Fall der kollabierten Bürste, d. h. $S_v = 1$, werden zwei Brechungsindexfälle berücksichtigt. Im ersten Fall wird angenommen, dass die PNIPAAm-Bürste kein Restwasser beinhaltet. Dann entspricht der Ausgangsbrechungsindex $n_{b,0}$ dem von reinem PNIPAAm $n_b = 1.52$ (siehe Kapitel 2.4.3). Dort wird auch erläutert, dass PNIPAAm im kollabierten Zustand gebundenes Restwasser mit einem Volumenanteil von 30 % beinhaltet. In diesem zweiten Fall ergibt sich unter Gewichtung mit dem Brechungsindex von Wasser mit $n_b = 1.33$ ein effektiver Ausgangsbrechungsindex von $n_{b,0} = 1.46$. Diese beiden Indizes werden bei einem Quellverhältnis von $S_v = 1$ in Zeile 1 der Tabelle 6.5 aufgelistet.

Beim Quellen nimmt das Quellverhältnis zu, weil Wasser in die PNIPAAm-Schicht eingebunden wird. In beiden Fällen nähert sich der Ausgangsbrechungsindex dem Brechungsindex von Wasser an. Die Berechnung eines beliebigen n_b aus dem jeweiligen Ausgangsbrechungsindex $n_{b,0}$ (bei $S_v = 1$) und dem Quellverhältnis S_v erfolgt anhand von Gleichung (6.1). Die entsprechenden Werte sind in Spalte 3 und 4 in Tabelle 6.5 zusammengefasst sowie in Abbildung 6.12a) gegen das Quellverhältnis aufgetragen.

$$n_b(d) = n_{b,0} \left(\frac{1}{S_v} \right) + 1.33 \left(1 - \frac{1}{S_v} \right) \quad (6.1)$$

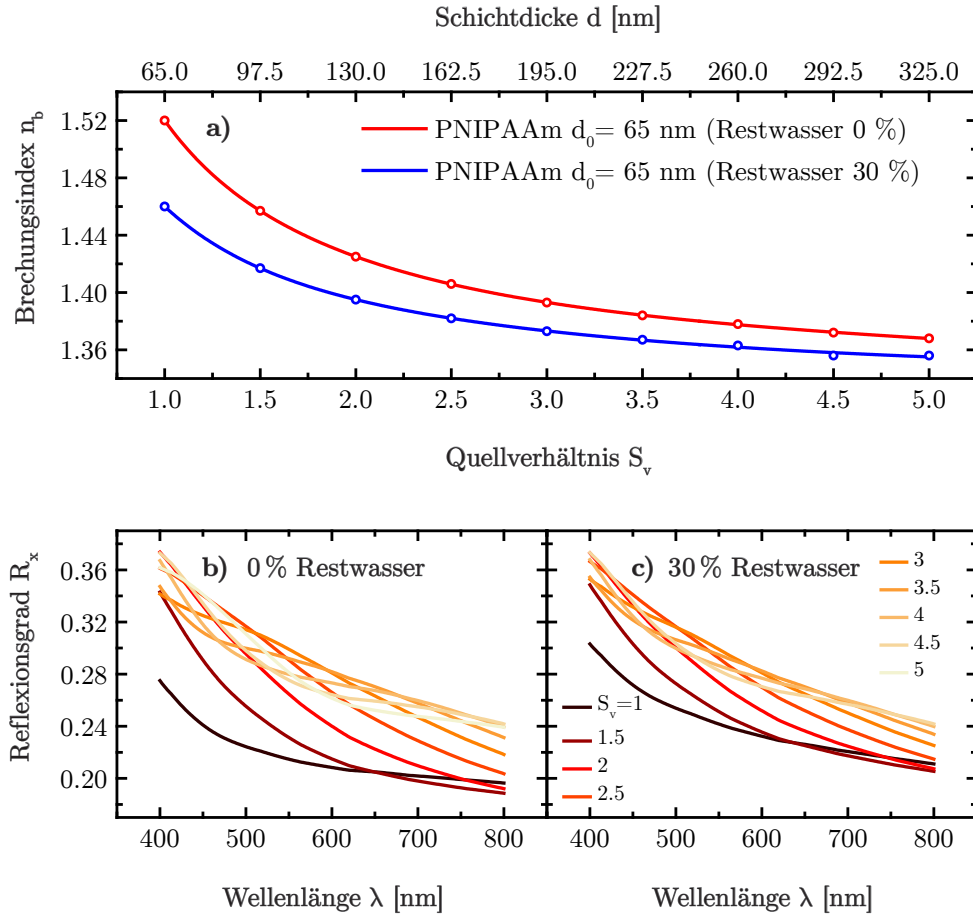


Abbildung 6.12: a) Änderung des Brechungsindex von PNIPAAm als Funktion des Quellverhältnisses S_v , das durch die Aufnahme von Wasser in der PNIPAAm-Schicht beim Quellen zunimmt. Rote Kreise: Restwassergehalt von 0 % in der 65 nm Bürste. Blaue Kreise: Restwassergehalt von 30 % (siehe Tabelle 6.5). Rote und blaue Trendlinien: Exponentieller Fit der Daten. b) Reflexionsgrad R_x als Funktion der Wellenlänge λ für einen Restwassergehalt von 0 % in der 65 nm Bürste bzw. in c) für einen Restwassergehalt von 30 %. Für die ausführliche Bedeutung der Farbkodierung siehe Tabelle 6.5.

Für jede Schichtdicken-Brechungsindex-Kombination aus beiden Fällen wird der wellenlängenabhängige Reflexionsgrad $R_x(\lambda)$ berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.12b) und c) zusammengefasst. Grundsätzlich zeigt sich, dass $R_x(\lambda)$ mit zunehmendem Quellverhältnis zu größeren Werten verschoben wird.

Um den mittleren Reflexionsgrad \bar{R}_x zu berechnen wird das Integral über den gesamten Wellenlängenbereich jeder einzelnen Kurve gebildet und die Werte relativ zwischen der jeweils untersten und obersten Kurve skaliert. Die Ergebnisse für beide Fälle sind in Abbildung 6.13 gezeigt. Die Rechnungen zeigen, dass zwischen \bar{R}_x und dem Quellverhältnis S_v bis $S_v = 3$ in guter Näherung ein linearer Zusammenhang besteht.

Erst bei Quellgraden ab $S_v > 3$ ändert sich das Reflexionsverhalten der Polymerbürste nicht mehr. Zudem zeigen die Ergebnisse, dass es keinen Unterschied macht, ob in der

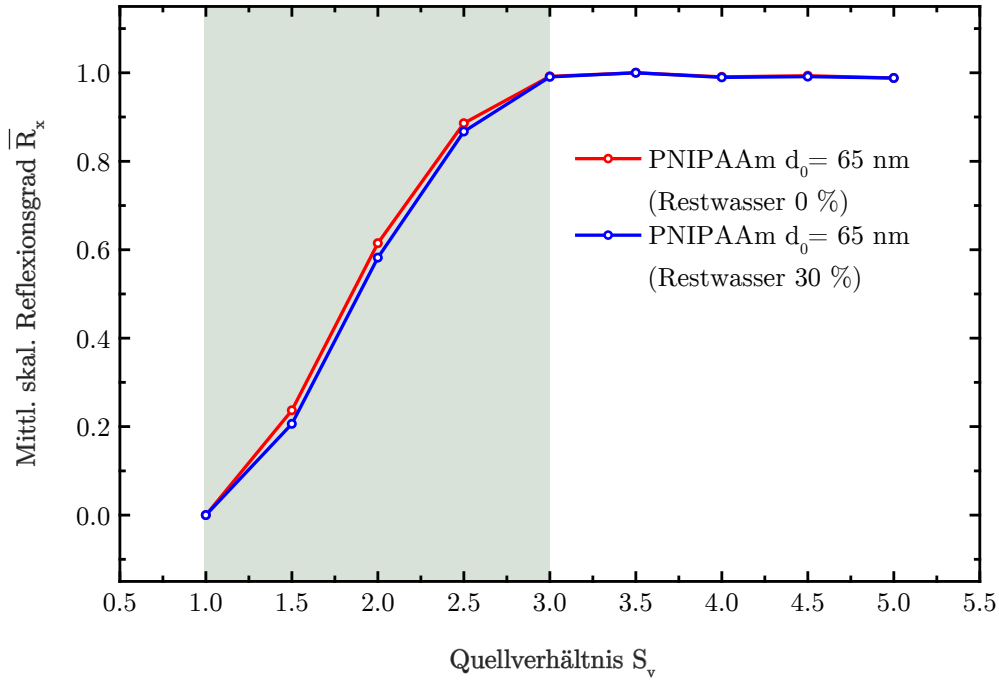


Abbildung 6.13: Skalierter mittlerer Reflexionsgrad \bar{R}_x aus Abbildung 6.12b) und c) als Funktion des Quellverhältnisses S_v für 0 % Restwasser (rote Datenpunkte) und 30 % Restwasser (blaue Datenpunkte). Rote und blaue Trendlinien: Lineare Verbindung der Datenpunkte. Grüne unterlegte Fläche: Markierung des linearen Bereichs.

Polymerbürste 0 % oder 30 % Restwasser angenommen wird. Dieses Verhalten ergibt sich aus den Kurvenscharen in Abbildung 6.12b) und c), welche zu größeren Werten von $R_x(\lambda)$ verschoben werden. Der spezifische Kurvenverlauf jeder einzelnen Kurve bleibt erhalten, sodass beim Integrieren und Skalieren ähnliche Kurvenverläufe für \bar{R}_x zu erwarten sind. Für die weiteren Rechnungen wird daher nur der Fall mit 30 % Restwasser diskutiert.

6.3.2. Berechnung des mittleren gewichteten Reflexionsgrads

Wie bereits eingeleitet wird im zweiten Schritt der wellenlängenabhängige Reflexionsgrad $R_x(\lambda)$ aus Abbildung 6.12c) mit dem Emissionsspektrum $Em(\lambda)$ der Beleuchtungsquelle und der Effizienzkurve $Eff(\lambda)$ der verwendeten Kameras gewichtet. Die skalierten Emissionsspektren bei maximaler Leistungsaufnahme für beide Beleuchtungsquellen werden bereits in Kapitel 3.4.4.3 erläutert und sind in Abbildung 6.14a) zusammengefasst. In Abbildung 6.14b) sind zusätzlich die wellenlängenabhängigen Effizienzen der beiden verwendeten Kameras gezeigt. Diese ergeben sich aus den Quantenausbeuten der jeweiligen CCD-Chips und werden den Produktdatenblättern entnommen.

Im Folgenden werden jeweils die Kombinationen aus Beleuchtungsquelle und Kamera diskutiert, die auch in den Experimenten verwendet werden, also die Kombination Dalsa-

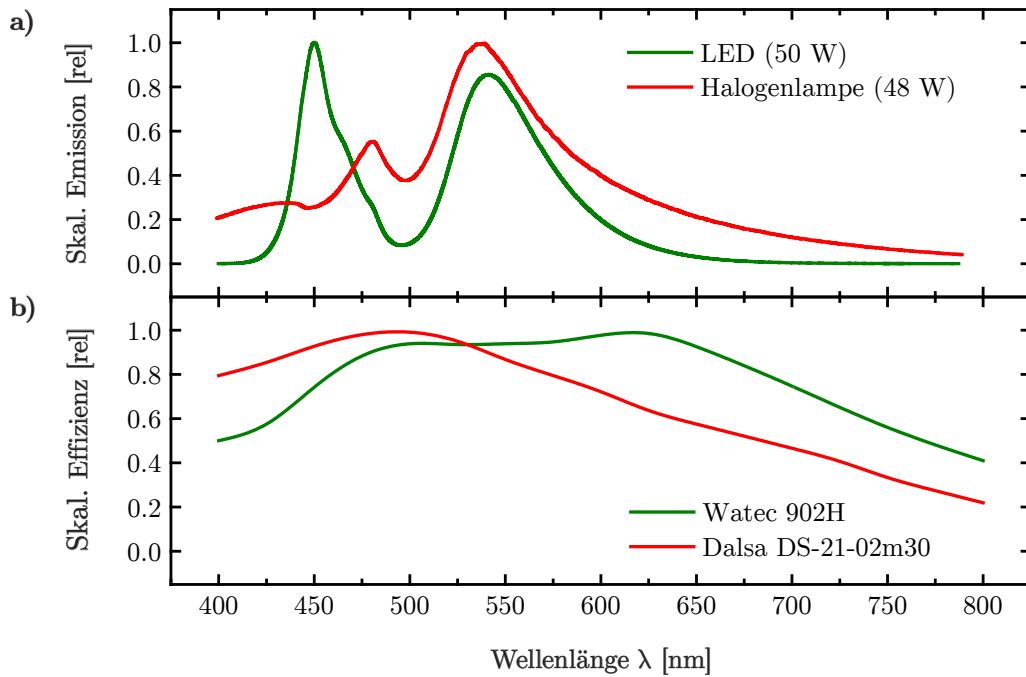


Abbildung 6.14: a) Skalierte Emissionsspektren $E_m(\lambda)$ der Beleuchtungsquellen LED und Halogenlampe, jeweils bei maximaler Leistungsaufnahme. b) Skalierte Effizienzen als Funktion der Wellenlänge der verwendeten Kameras Watec und Dalsa.

Kamera und Halogenlampe (stationäre und stroboskopische Laserexperimente) sowie Watec-Kamera und LED (stationäre Heiz- und Kühlexperimenten). In Abbildung 6.15a) und b) ist der gewichtete Reflexionsgrad $R_x^*(\lambda)$ gezeigt, der sich aus dem Produkt des Reflexionsgrads $R_x(\lambda)$ (für 30 % Restwasser, Abbildung 6.12c)) mit dem jeweiligen Emissionsspektrum $E_m(\lambda)$ und der Effizienzkurve $Eff(\lambda)$ ergibt. Es zeigt sich, dass die Form der Kurven im Wesentlichen durch das Emissionsspektrum $E_m(\lambda)$ bestimmt werden. Für die Berechnung des gewichteten mittleren Reflexionsgrads \bar{R}_x^* wird analog zum vorhergehenden Kapitel das Integral über den gesamten Wellenlängenbereich jeder einzelnen Kurven gebildet und die Werte relativ zwischen der jeweils untersten und obersten Kurve skaliert. Die Kurven sind zusammen mit der Referenzmessung \bar{R}_x (für 30 % Restwasser) aus Abbildung 6.13 in Abbildung 6.16 zusammengefasst.

Die Rechnungen zeigen sehr deutlich, dass auch der gewichtete mittlere skalierte Reflexionsgrad \bar{R}_x^* , welcher dem gemessenen Rohsignal $Gw(s,x,y)$ entspricht, bis zu einem Quellverhältnis von $S_v = 3$ in guter Näherung einen linearen Zusammenhang zeigt.

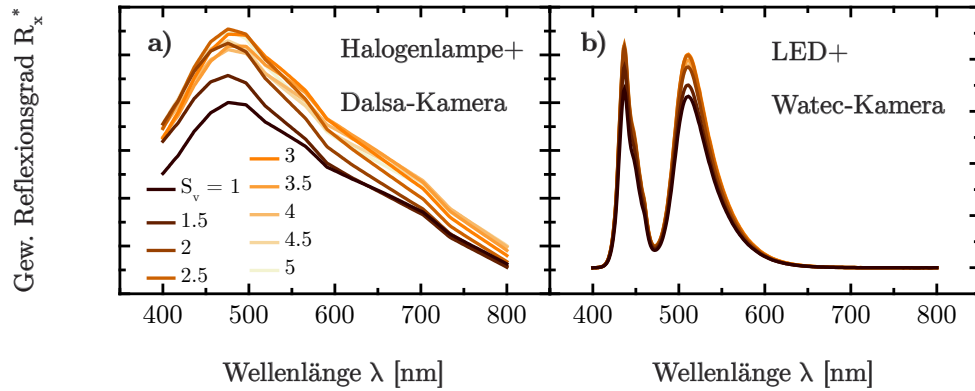


Abbildung 6.15: Gewichtung des Reflexionsgrads $R_x(\lambda)$ aus Abbildung 6.12c) mit den Emissionsspektren der Beleuchtungsquellen und den Effizienzkurven der Kameras aus Abbildung 6.14a) und b) in den Kombinationen, in welchen auch alle Experimente durchgeführt werden. Farbkodierung siehe Tabelle 6.5.

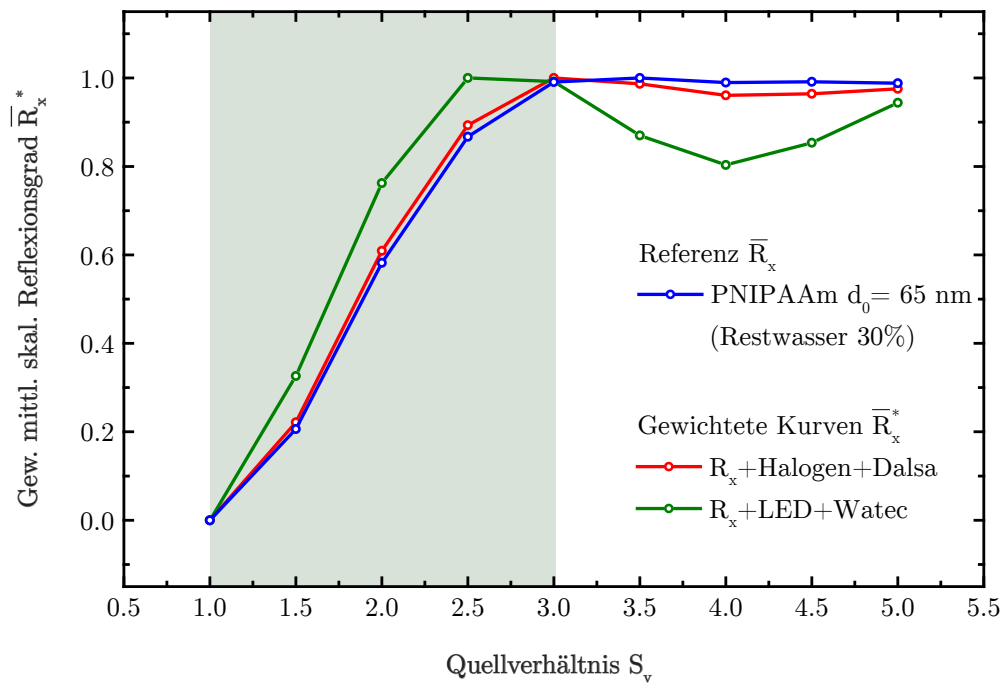


Abbildung 6.16: Gewichteter skalierter mittlerer Reflexionsgrad \bar{R}_x^* als Funktion des Quellverhältnisses S_v für die in Abbildung 6.15 gezeigten Beleuchtungsquellen-Kamera-Kombinationen. Als Referenz ist der ungewichtete Reflexionsgrad \bar{R}_x^* aus Abbildung 6.13 gezeigt. Farbige Trendlinien: Lineare Verbindung der Datenpunkte. Grün unterlegte Fläche: Markierung des linearen Bereichs.

6.4. Berechnung instationärer und stationärer Temperaturprofile

Es werden verschiedene numerische und analytische Temperaturrechnungen durchgeführt. In Kapitel 6.4.1 soll mittels numerischer Methoden gezeigt werden, dass bei der photothermischen Lasermanipulation die laterale Wärmeausbreitung im Substrat schneller abläuft als der Schaltprozess der Polymerbürsten und somit die intrinsische Schaltkinetik der Polymerbürsten untersucht werden kann. Für diese Rechnungen wird das quelloffene Programmpaket OpenFOAM (*Rev. 2.1.0*) verwendet. Hierbei handelt es sich um ein CFD-Programmpaket (computational fluid dynamics), mit welchem numerische Probleme beispielsweise aus Mechanik, Thermodynamik und Strömungsmechanik mit Hilfe der Finite-Elemente-Methode (FEM) gelöst werden können. Alle Rechnungen werden mit dem chtMultiRegionFoam-Solver durchgeführt, welcher für die Berechnung von Wärmetransportprozessen zwischen Fest/Flüssig-Grenzflächen geeignet ist.

Im zweiten Kapitel 6.4.2 werden Temperaturrechnungen auf Basis der analytischen Lösung der Wärmeleitungsgleichung (Gleichung (2.37), Kapitel 2.4.2) unter Annahme temperaturkonstanter Parameter durchgeführt. Es werden verschiedene stationäre Temperaturprofile als Funktion der eingestrahnten Laserleistung berechnet, um zu zeigen, dass der Radius, an dem eine Temperatur von 32 °C (der LCST von PNIPAAm) und exemplarisch zwei weitere Temperaturen erreicht wird, linear mit der eingestrahnten Laserleistung skaliert. Dieser Radius entspricht dem Strukturradius r_{lc} einer PNIPAAm-Schaltstruktur. Mit diesen Ergebnissen soll gezeigt werden, dass die beobachtete lineare Abhängigkeit der Strukturgröße r_{lc} einer Schaltstruktur (siehe Kapitel 4.1.2.2) auf Basis der analytischen Lösung der Wärmeleitungsgleichung beschrieben werden kann.

6.4.1. Numerische Temperaturrechnungen

Zunächst wird in Kapitel 6.4.1.1 die Modellierung des in dieser Arbeit verwendeten Substratsystems erläutert. Diese Arbeiten wurden mit Lei Deng und Dr. Irenäus Wlokas aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Andreas Kempf durchgeführt. Es wird ein geometrischer Modellkörper erstellt, welchem ein Zellennetz zugeordnet und das in Zonen eingeteilt wird. Für alle freien und aneinandergrenzenden Flächen müssen entsprechende Randbedingungen formuliert werden. Den unterschiedlichen Zonen werden die materialspezifischen Parameter Dichte ρ , spezifische Wärmekapazität c_p und Wärmeleitfähigkeit κ zugeordnet. Zusätzlich muss der Wärmeeintrag durch den fokussierten Laserstrahl im Zentrum modelliert werden. Hierfür werden aus dem Strahlprofil und der experimentell verwendeten Laserleistung vereinfachte Annahmen für die Leistungsdichte getroffen.

In Kapitel 6.4.1.2 wird exemplarisch das Ergebnis einer numerischen Temperaturrechnung erörtert. Es wird zum einen gezeigt, wie sich beim Aufheizen und Abkühlen das instationäre Temperaturprofil mit der Zeit auf- und wieder abbaut. Zusätzlich wird die zeitliche Variation des Radius, an dem der Wert der LCST von PNIPAAm erreicht wird, betrachtet. Zum anderen wird das stationäre Temperaturprofil mit den experimentell gemessenen Profilen verglichen.

Des Weiteren werden in Kapitel 6.4.1.3 ausgewählte Modellparameter variiert. Insbesondere soll hier geklärt werden, ob es bei der dünnen Silicium- und Titanschicht einen Einfluss auf das stationäre Temperaturprofil an der Silicium-Wasser-Grenzfläche gibt, wenn der Wärmeeintrag nur in der obersten Silicium-Elementlage oder gleichmäßig verteilt auf alle Elementlagen in Silicium und Titan erfolgt. Ferner soll hier geklärt werden, welchen Einfluss die Wärmeleitfähigkeit der Silicium- und Titanschicht auf die stationären und instationären Temperaturprofile hat.

Im letzten Kapitel 6.4.1.3 wird abschließend das Modell für die Berechnung von stationären und instationären Temperaturprofilen auf reinem Silicium im Vakuum angepasst und die Ergebnisse mit der Lösung der analytischen Wärmeleitungsgleichung (Gleichung (2.37), Kapitel 2.4.2) verglichen.

6.4.1.1. Modellaufbau und Randbedingungen

In Kapitel 2.3.1 bzw. 2.4.3 wird der Aufbau und das Konzept der photothermischen Lasermanipulation am verwendeten Substratsystem erläutert. Ziel ist es, das in Abbildung 3.8 gezeigte Multischichtsystem aus Glas/Titan/Silicium/Wasser für die Temperaturrechnungen geeignet zu modellieren. Die Polymerbürstenschicht wird dabei nicht berücksichtigt, da in guter Näherung angenommen werden kann, dass die Wärmeleitung in der Bürste durch den Beitrag des Wassers bestimmt wird. Zunächst wird eine geeignete Geometrie für das Multischichtsystem festgelegt. Das Besondere dabei ist, dass es sich bei der Heizquelle um einen fokussierten Laserstrahl mit einem radialsymmetrischen gaußförmigen Intensitätsprofil handelt. Somit ergeben sich immer zylindersymmetrische Temperaturprofile bezüglich aller vier Schichten. Aufgrund der Zylindersymmetrie dieses Wärmeleitungsproblems findet die Wärmeleitung nur entlang der Zylinderachse bzw. der optischen Achse und radial konzentrisch nach außen hin statt. Wird in dem gesamten Zylinder ein Sektor mit sehr kleinem Aufspannwinkel betrachtet, kann das Problem mit ursprünglich drei Zylinderkoordinaten (z, r, φ) auf ein zweidimensionales Problem (z, r) reduziert werden. Der Aufbau des Modells und die Einteilung des Zylindersektors in Elemente ist in Abbildung 6.17 gezeigt.

Zunächst wird die Größe der Zonen und die Anzahl der Elemente für jede Zone festgelegt. Das Koordinatensystem wird so gelegt, dass sich die Silicium/Wasser-Grenzfläche bei $z = 0 \text{ }\mu\text{m}$ und bei $r = 0 \text{ }\mu\text{m}$ die Innenkante des Zylindersektors. Grundsätzlich muss bei der Dimensionierung des Modells immer ein Kompromiss zwischen dem Detailgrad

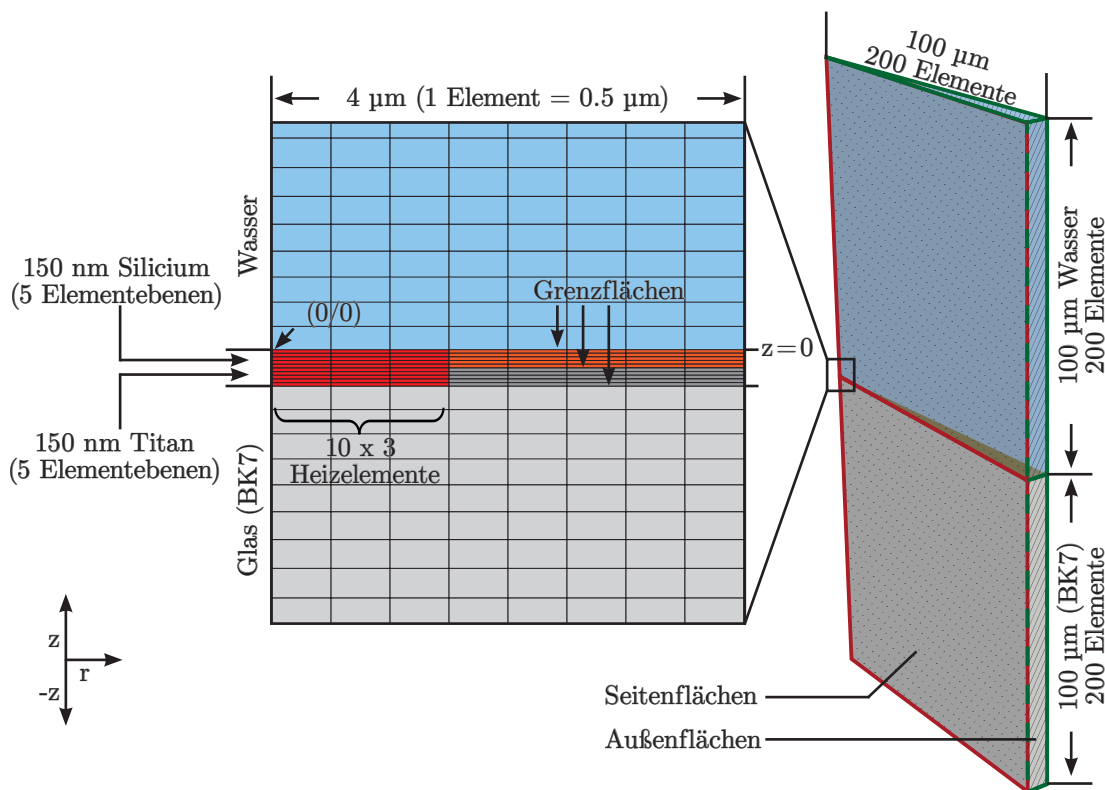


Abbildung 6.17: Schematischer Aufbau der verwendeten Zylindersektorgeometrie des Multischichtsystems aus Glas/Titan/Silicium/Wasser und Zuordnung eines Zellengitters für die Berechnung der Wärmeleitung mit der Finite-Elemente-Methode. Der Koordinatenursprung befindet sich im Zentrum des Zylindersektors an der Silicium/Wasser-Grenzfläche.

des Modells und dem zu leistenden Rechenaufwand getroffen werden. Es werden daher alle Schichten mit einer radialen Ausdehnung von $r = 100 \mu\text{m}$ konstruiert. Für die Zonen Wasser und Glas wird eine Höhe von $\Delta z = 100 \mu\text{m}$ verwendet, sodass sich jeweils eine quadratische Geometrie ergibt. In Abbildung 6.24 (siehe Kapitel 6.4.1.3) wird durch die Variation der physischen Größe des Modells bei konstant gehaltener Elementdichte gezeigt, dass diese Dimensionierung ausreichend groß ist und die berechneten Temperaturprofile nicht durch die Ränder des Modells beeinflusst werden.

Die Zonen Wasser und Glas werden in jeweils (200 x 200) Elemente zerlegt, sodass insgesamt 80 000 Elemente vorliegen. In axialer z-Richtung wird eine asymmetrische Verteilung der Element verwendet. D. h. die Elemente in der Glas- und Wasserzone werden jeweils zur Silicium- bzw. Titanschicht hin kleiner und liegen dichter zusammen als jene Elemente am oberen bzw. unteren Rand. Die Silicium- und Titanschichten werden mit je $\Delta z = 150 \text{ nm}$ definiert und jeweils in 5 Schichten zerlegt. In radialer Richtung beträgt die Anzahl der Elemente ebenfalls 200. Somit resultiert für beide Zonen eine Elementgröße von $(25 \times 500) \text{ nm}^2$. In Abbildung 6.23 (siehe Kapitel 6.4.1.3) wird durch die Variation der Elementanzahl bei konstanter Größe des Modells gezeigt, dass genug Elemente im Modell vorhanden sind und kein Einfluss auf die berechneten Temperaturprofile besteht.

Für die Flächen aller vier Zonen werden mathematische Randbedingung formuliert. Für die horizontalen Grenzflächen der Zonen Glas/Titan, Titan/Silicium und Silicium/Wasser wird ein Wärmeübergang definiert. Hierzu werden in erster Näherung die Mittelwerte der stoffspezifischen Parameter berechnet. Für die jeweils gegenüberliegenden vertikalen Seitenflächen (gepunktet in Abbildung 6.17 rechts) wird eine axialsymmetrische periodische Randbedingung (OpenFOAM: wedge boundary condition) verwendet. Diese berücksichtigt die Zylindersektorgeometrie des Modells und die damit größer werdenden Seitenflächen mit zunehmender radialen Position. Für die Außenflächen (schraffiert in Abbildung 6.17 rechts) bei $r = 100 \mu\text{m}$ sowie die für obere Fläche der Wasserzone bei $z = 100 \mu\text{m}$ und untere Flächen der Glaszone bei $z = -100.3 \mu\text{m}$ wird eine Nullgradienten-Randbedingung verwendet. Damit verhalten sich diese Flächen physikalisch wie eine adiabatische Wand, durch welche kein Wärmefluss möglich ist, da der Temperaturgradient null ist. Aufgrund der ausreichenden Größe des Modells ändern Randelemente ihre Temperatur nicht, sondern behalten ihren Anfangswert von 296 K.

Im nächsten Schritt werden für die vier Materialien die stoffspezifischen Parameter angegeben. Diese sind in Tabelle 6.6 zusammengefasst. Für die Silicium- und Titanschichten werden die Werte der kristallinen Modifikationen verwendet. Grundsätzlich handelt es sich hierbei um eine eher schlechte Näherung, da es sich bei Silicium und Titan um amorphe Materialien handelt (diese werden ungeordnet aus der Gasphase aufgedampft, siehe Kapitel 2.3.1 bzw. Kapitel 3.1). Es ist anzunehmen, dass die tatsächliche thermische Diffusivität geringer ist, da die Dichte und Wärmeleitfähigkeit für amorphe Materialien kleiner sind als für kristalline Materialien. Das Problem ist jedoch, dass die materialspezifischen Parameter der verwendeten Schichten unbekannt sind und keine Annahmen zur Struktur der Schichten getroffen werden können. In Abbildung 6.26 (siehe Kapitel 6.4.1.3) wird durch die Variation der Wärmeleitfähigkeit von Silicium und Titan gezeigt, dass Änderungen um bis zu 50 % jedoch keinen signifikanten Einfluss auf die berechneten

Tabelle 6.6: Stoffspezifische Parameter der im System verwendeten Materialien [235]. Die thermische Diffusivität wird mittels Gleichung (2.36) bestimmt. Für die jeweiligen Grenzflächen werden die Mittelwerte gebildet.

Schicht und Grenzfläche	ρ [kg/m ³]	c_p [J/(kg·K)]	κ [W/(m·K)]	D [10 ⁻³ cm ² /s]
Wasser	1000	4181	0.6	1.4
Wasser/Silicium-Grenzfläche	1664.5	2442	74.8	455.7
Silicium	2329	703	149	910
Silicium/Titan-Grenzfläche	3417.5	613.5	85.5	501.4
Titan	4506	524	21.9	92.8
Titan/Glas (BK7)-Grenzfläche	3508.0	691.0	11.5	49.1
Glas (BK7)	2510	858	1.11	5.3

Temperaturprofile haben. Erst bei Absenkung um mehr als eine Größenordnung findet eine deutliche Änderung statt. Es wird deshalb in erster Näherung mit den Wärmeleitfähigkeiten der kristallinen Materialien gearbeitet.

Für alle Parameter wird darüber hinaus die Temperaturabhängigkeit vernachlässigt. Wie in Kapitel 2.4.1 erläutert ist diese Näherung für Silicium und Titan geeignet, da sich die Wärmeleitfähigkeit im betrachteten Temperaturbereich bis etwa 100 °C nicht ändert. Kritischer hingegen ist die Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der Dichte von Wasser. Diese ändert sich, wenn die Temperatur bis auf 100 °C steigt. Aufgrund von Dichteunterschieden tritt freie Konvektion auf, also ein Wärmetransport, der auf der aufsteigenden Bewegung größerer Wasservolumenelemente beruht. Diese liefert neben der Wärmediffusion einen großen Beitrag zum Wärmetransport. Zur Abschätzung der freien Konvektion wird als Hilfsgröße die Rayleigh-Zahl Ra verwendet. Diese ergibt sich aus dem Produkt von Grashof-Zahl und der Prandtl-Zahl und ist ein Maß dafür, ob ein Wärmetransportprozess durch Konvektion oder durch Diffusion bestimmt wird. Bei Werten von $Ra < 1$ dominiert der Wärmetransport durch Diffusion. Die Besonderheit bei der photothermischen Lasermanipulationsmethode besteht darin, dass die Wärmezufuhr durch den fokussierten Laserstrahl auf einer mikroskopischen Skala im Mikrometerbereich erfolgt. Selbst bei Annahme, dass die Wärmeeinflusszone bei der Erwärmung im Zentrum durch den Laserstrahl 100 μm beträgt und ein Temperaturanstieg auf bis zu 100 °C erfolgt, resultieren Rayleigh-Zahlen von $Ra < 0.05$. Auf mikroskopischer Skala können damit Wasservolumenelemente, welche zur freien Konvektion beitragen nur gehemmt gebildet werden, weil der Bildungsprozess durch die Viskosität der Flüssigkeit limitiert wird.

Im letzten Schritt muss der fokussierte Laserstrahl als Heizquelle in das Modell implementiert werden. Dies wird simuliert, indem für bestimmte Elemente ein kontinuierlicher Wärmeeintrag in W/m^3 , also eine volumenbezogene Wärmestromdichte, definiert wird. Zur einfacheren Modellierung wird ein rechteckiges Strahlprofil anstatt eines gaußförmigen Profils angenommen. Dieses ist schematisch in Abbildung 6.18a) gezeigt. Die Kantenlänge des rechteckigen Profils beträgt $r = 1.5 \mu\text{m}$ und ist vor dem Hintergrund des experimentell bestimmten minimalen Spotradius von $\omega_{\text{Min}} = 1.42 \mu\text{m}$ (siehe Kapitel 3.4.4.1) eine gute Annahme. Der Vorteil bei der Verwendung eines rechteckigen Profils besteht darin, dass lediglich in den ersten drei Elementreihen ein konstanter Wert gesetzt werden muss, da jedes Element eine Breite von 0.5 μm besitzt. Der Nachteil dieser Vereinfachung besteht darin, dass in das Modellsystem zu viel Energie eingetragen wird. Der Vergleich der Integrale in Abbildung 6.18b) zeigt, dass im Modell etwa 40 % zu viel Energie deponiert wird. Für die Definition der Heizelemente in axialer Richtung werden alle 5 vertikalen Elemente in der Titan- und Siliciumschicht verwendet. Hierbei handelt es sich um eine gute Annahme. In Abbildung 6.25 (siehe Kapitel 6.4.1.3) ist gezeigt, dass es keinen Unterschied ergibt, ob die 10fache Wärmemenge in der obersten Elementreihe der Siliciumschicht deponiert wird oder diese gleichmäßig auf allen 10 Elementreihen in Silicium und Titan verteilt wird.

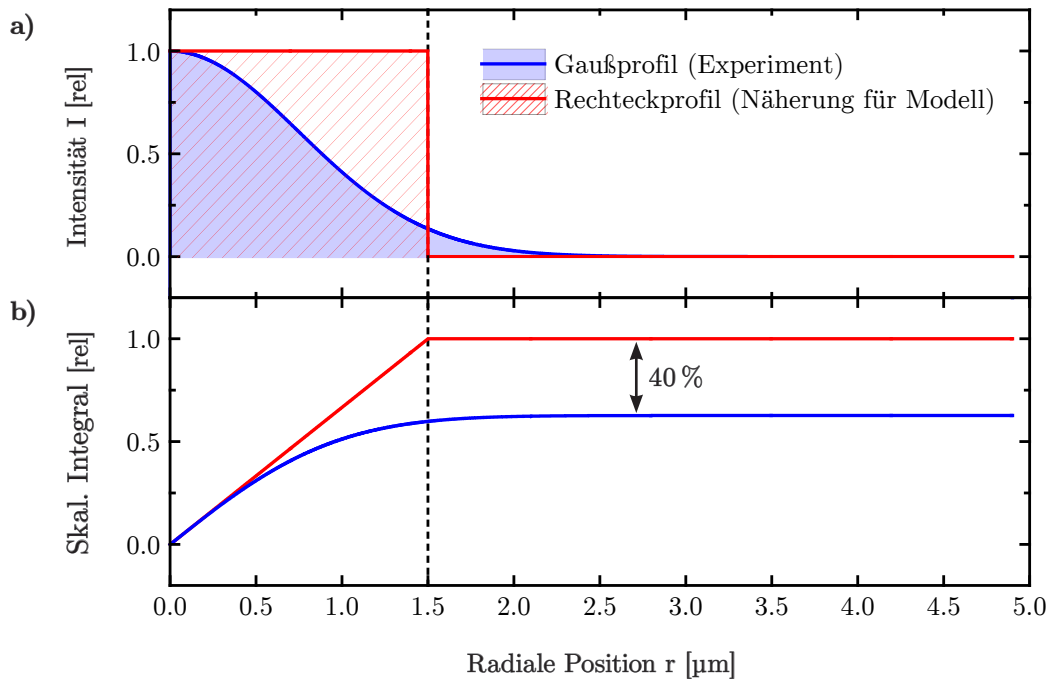


Abbildung 6.18: a) Vergleich der Kurvenformen zwischen dem im Modell verwendeten rechteckigen Strahlprofil und dem experimentell eingesetzten Gaußprofil. b) Vergleich der Integrale beider Profile als Funktion des Radius r .

Wie eingeführt, wird nun der Wärmeeintrag berücksichtigt, indem für die obengenannten Elemente ein Wärmeeintrag in W/m^3 gesetzt wird. Die Größenordnung dieses Werts wird anhand der experimentell verwendeten Laserleistungen abgeschätzt. Im Experiment wird eine Leistung von $P = 1\text{--}10\text{ mW}$ verwendet. Unter Annahme des rechteckigen Intensitätsprofils mit einer Kantenlänge von $r = 1.5\text{ }\mu\text{m}$ ergibt sich daraus eine flächenbezogene Leistungsdichte von $0.14 \cdot 10^9\text{--}1.4 \cdot 10^9\text{ W}/\text{m}^2$. Diese wird berechnet, indem die Laserleistung P auf die kreisförmige Fläche A bezogen wird, welche durch den Radius $r = 1.5\text{ }\mu\text{m}$ aufgespannt wird. Die flächenbezogene Leistungsdichte wird im zweiten Schritt auf die Höhe des gesamten Volumens bezogen, d. h. auf die 300 nm , welche aus 150 nm Silicium und 150 nm Titan jeweils mit 5 Elementen besteht. Es ergibt sich ein Bereich von $0.47 \cdot 10^{15}\text{--}4.7 \cdot 10^{15}\text{ W}/\text{m}^3$. Der genaue Wert wird jedoch konkret an ein experimentell bestimmtes Temperaturprofil angepasst.

Abschließend wird für die Berechnungen in diesem Modell eine Abbruchbedingung festgelegt. Es wird ein fester Zeitraum von $0\text{--}1000\text{ }\mu\text{s}$ unter Verwendung einer Schrittweite von 0.5 ns berechnet. Somit ergibt sich eine Gesamtzahl von $200\,000$ Iterationen. Die Ergebnisse im nächsten Kapitel werden zeigen, dass die Rechnungen in diesem Zeitraum konvergieren. Um die Rechenzeit klein zu halten, wird die Rechnung im Multithread-Betrieb auf drei Threads aufgeteilt. Auf einem modernen Sechskernprozessor mit einer Taktung von $3.2\text{ GHz}/\text{Kern}$ dauert eine Berechnung etwa 2 Stunden.

6.4.1.2. Ergebnisse der Hauptrechnungen

Im Rahmen dieser Arbeit werden drei Rechnungen I–III gezeigt, welche mit Wärmeeinträgen im Bereich von $1.5 \cdot 10^{15}$ – $3 \cdot 10^{15}$ W/m³ durchgeführt werden. Diese sind mit Rechnungsnummer sowie dem verwendeten Wärmeeintrag in Tabelle 6.7 zusammengefasst. Der verwendete Wärmeeintrag im Modell wird wieder in eine Laserleistung zurück gerechnet, um diese mit der Laserleistung zu vergleichen, welche im Experiment benutzt wird, um ein vergleichbares stationäres Temperaturprofil zu erreichen.

Wie erläutert, wird den berechneten konvergierten Temperaturprofilen ein entsprechendes experimentell bestimmtes Temperaturprofil zugeordnet. Dies ist für die drei Rechnungen I–III in Abbildung 6.19 gezeigt. Verglichen wird dieses sowohl mit dem Temperaturprofil, welches direkt mit PNIPAAm bestimmt wurde sowie mit jenem, welches durch das Anschmelzen von Carbonsäuren (siehe Kapitel 4.1.2.3) bestimmt wird. In diesem Kapitel wurde bereits die gute Übereinstimmung dieser beiden experimentellen Ansätze diskutiert.

Es zeigt sich, dass ein Wärmeeintrag von $1.9 \cdot 10^{15}$ W/m³ (d. h. 4.0 mW) ein stationäres Temperaturprofil liefert, welches dem experimentellen Profil entspricht, welches mit einer Laserleistung von 4.4 mW erzeugt wurde. Die berechneten Temperaturprofile mit $2.3 \cdot 10^{15}$ W/m³ und $2.7 \cdot 10^{15}$ W/m³ (d. h. 4.9 mW und 5.7 mW) werden den experimentellen Temperaturprofilen zugeordnet, welche mit Laserleistungen von 5.3 mW und 6.5 mW erzeugt werden. Als Kriterium für die Übereinstimmung dient der Berührungspunkt bei 32 °C, also der Radius r_{lc} , an dem die LCST von PNIPAAm erreicht wird. In diesem Bereich können berechnetes und experimentelles stationäres Temperaturprofil sehr gut zur Deckung gebracht werden. Lediglich bei kleinen Radien nahe am Zentrum unterscheidet sich der Kurvenverlauf zwischen dem berechnetem und dem experimentellen stationären Temperaturprofil. Das berechnete Profil ist schmaler, sodass bei gleichen Radien Temperaturunterschiede von bis zu ± 10 °C auftreten.

Tabelle 6.7: Übersicht über die in dieser Arbeit gezeigten numerischen Rechnungen. Der im Modell verwendete Wärmeeintrag wird so gewählt, dass das berechnete stationäre Profil mit einem experimentell bestimmten Temperaturprofil übereinstimmt.

Modell			Experiment	
Bezeichner	Wärmeeintrag [10^{15} W/m ³]	Laserleistung [mW]	entspricht Profil mit Laserleistung [mW]	Abweichung [%]
I	1.9	4.0	4.4	10
II	2.3	4.9	5.3	8
III	2.7	5.7	6.5	12

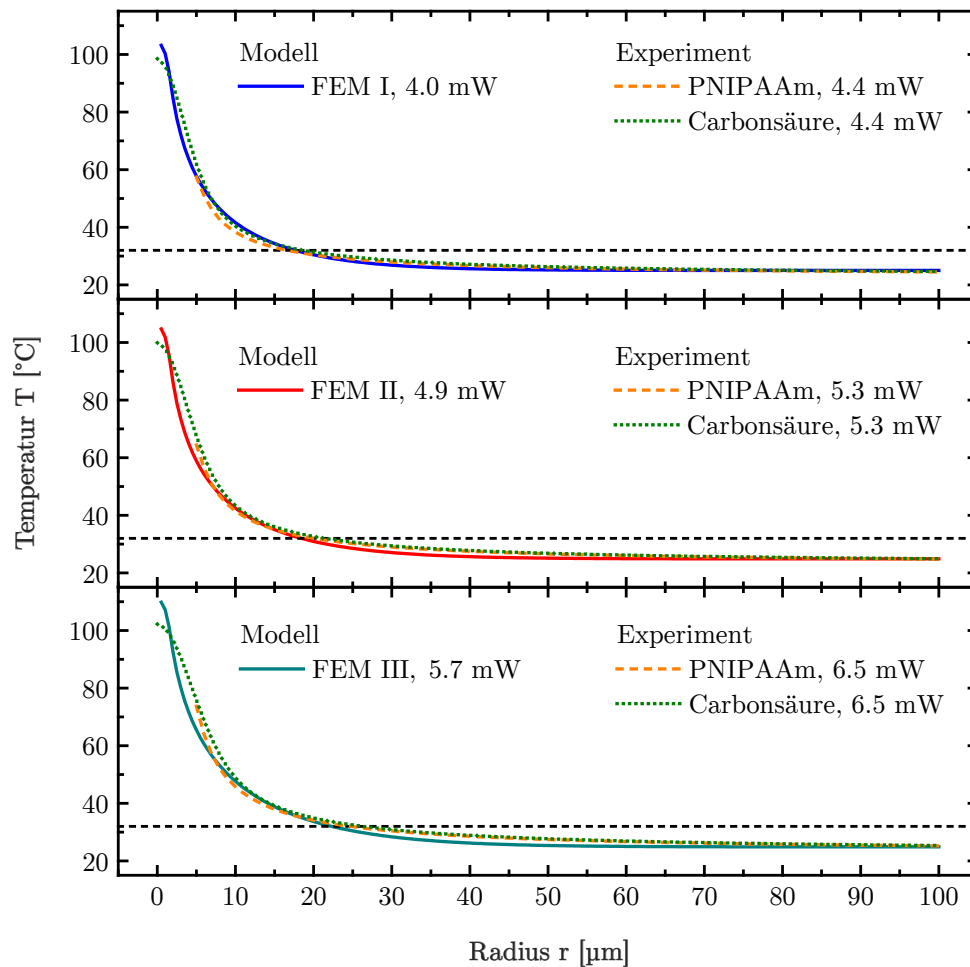


Abbildung 6.19: Berechnete stationäre Temperaturprofile an der Silicium/Wasser-Grenzfläche bei $t = 1000 \mu\text{s}$ aus den FEM-Rechnungen I–III zusammen mit den passenden experimentell bestimmten Temperaturprofilen aus Kapitel 4.1.2.3, die mittels PNIPAAm oder dem Anschmelzen von Carbonsäuren bestimmt werden. Im Modell wird jeweils weniger Laserleistung als im Experiment benötigt (siehe Text).

Der Vergleich zwischen der im Experiment verwendeten Laserleistung und der im Modell angepassten Laserleistung zeigt, dass erwartungsgemäß im Modell eine kleinere Laserleistung benötigt wird, um ein vergleichbares Profil wie im Experiment zu erhalten, weil im Modell zu viel Energie in der Silicium- und Titanschicht deponiert wird. Es zeigt sich aber, dass der Unterschied zwischen Experiment und Modell nicht so groß ist, wie im vorherigen Kapitel diskutiert. Die Näherung des Strahlprofils durch eine Rechteckgeometrie müsste zu einer Abweichung von mindestens 40 % führen.

Im Folgenden wird nun detailliert das Ergebnis der Temperaturrechnung FEM II diskutiert, dessen stationäres berechnetes Temperaturprofil dem experimentell bestimmten Temperaturprofil bei $P = 5.3 \text{ mW}$ entspricht. Anhand Abbildung 6.20 soll zunächst

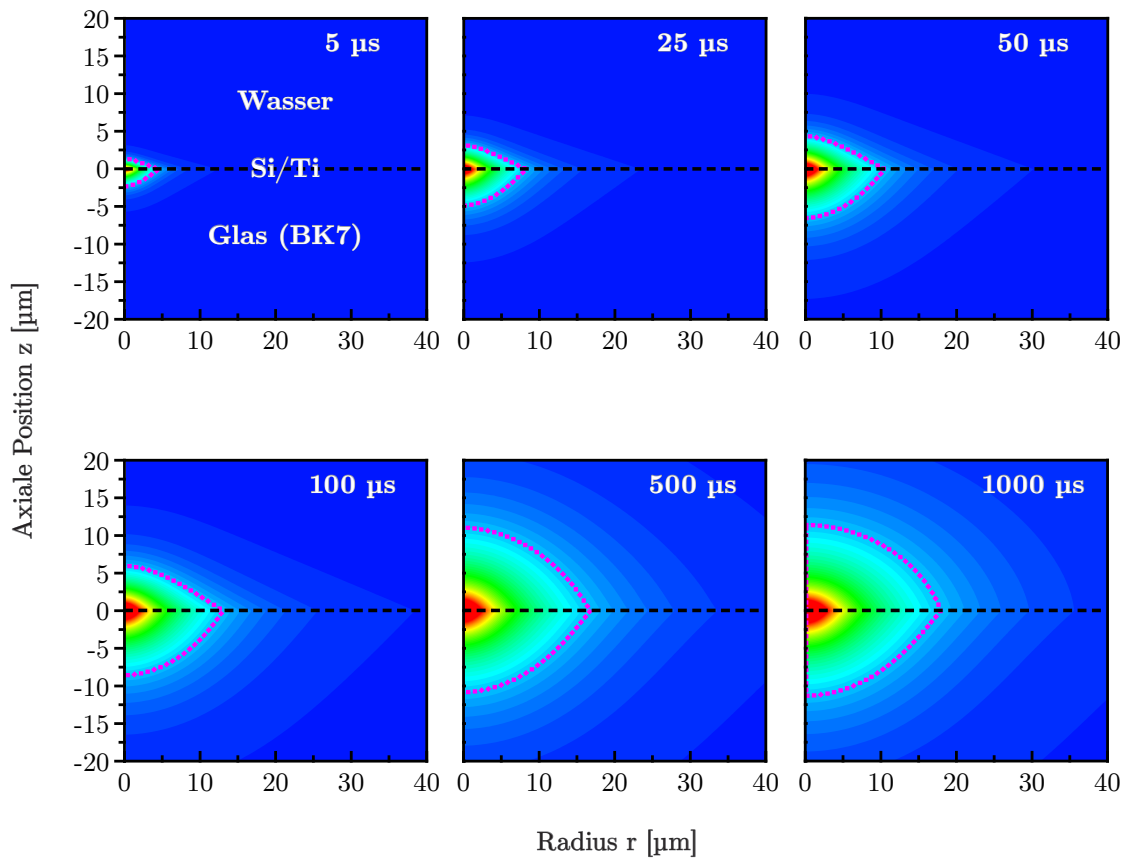


Abbildung 6.20: Temperaturfelder am Beispiel der Temperaturrechnung FEM II mit einem Wärmeeintrag von $2.3 \cdot 10^{15} \text{ W/m}^3$ zu verschiedenen Zeitpunkten zwischen 0–1000 µs. Gezeigt ist jeweils ein 40 µm Ausschnitt im Zentrum des Modells. Rot: 100°C. Blau: 22.85°C. Schwarze horizontale Hilfslinie bei $z = 0 \text{ µm}$: Lage der Silicium/Wasser-Grenzfläche. Magentafarbene Konturhülle: Temperaturfront bei 32°C (LCST von PNIPAAm).

das gesamte Temperaturfeld des Modells, insbesondere in der Wasser- und Glasschicht, exemplarisch für verschiedene Zeitschritte diskutiert werden. Definitionsgemäß befindet sich die Silicium/Wasser-Grenzfläche bei $z = 0 \text{ µm}$. In dieser Darstellung liegen die jeweils 150 nm dicken Silicium- und Titanschichten innerhalb der gestrichelten Hilfslinie. Grundsätzlich zeigt sich, dass sich mit zunehmendem Zeitfortschritt erwartungsgemäß die Wärme radial und axial ausbreitet und somit die Temperatur in den Zonen ansteigt. Als erster Indikator wird hierfür in jedem Diagramm die Konturlinie (magentafarben) bei 32°C gezeigt, welche exemplarisch die zeitliche Ausbreitung der Wärmefront zeigen soll. Am Anfang, bei sehr kleinen Zeiten im Bereich 5–100 µs, steigen die Temperaturen sehr schnell an. Ab etwa 500 µs ist dann das stationäre Temperaturfeld in guter Näherung erreicht. Die stationäre Wärmeeinflusszone ist dabei deutlich kleiner als die Gesamtgröße des geometrischen Modells.

Die Ergebnisse zeigen ein asymmetrisches Ausbreiten der Wärme. Die radiale Ausbreitung der Wärme entlang des Silicium- bzw. Titanfilms erfolgt schneller als die jeweilige axiale Ausbreitung in die Wasser- bzw. Glasschicht. Dadurch ergeben sich in r-Richtung verzerrte Temperaturfelder. Dieses Verhalten ist zu erwarten, da die thermischen Diffusionskoeffizienten von Silicium und Titan um mehr als eine Größenordnung größer sind als jene für Glas und Wasser (siehe Tabelle 6.6).

Im frühen Anfangsbereich bei 5–50 μs zeigt sich auch sehr deutlich, dass sich die Wärmeausbreitung in Glas und Wasser unterscheiden. Die Temperaturen in der Glasschicht steigen schneller an als in der entsprechenden Wasserschicht, sodass insgesamt der Wärmetransport durch die Glasschicht schneller erfolgt. Dieses Verhalten ist grundsätzlich zu erwarten, da der thermische Diffusionskoeffizient für das BK7-Glas um einen Faktor 5 größer ist als für Wasser. Erwartungsgemäß ist Wasser ein sehr schlechter intrinsischer Wärmeleiter, dessen Wärmeleitungseigenschaften erst mit dem Auftreten von freier Konvektion signifikant verbessert werden. Trotz der unterschiedlichen Ausbreitungsgeschwindigkeiten in der Wasser- und Glasschicht zeigt sich im stationären Fall ab etwa 500 μs in beiden Schichten ein ähnliches Temperaturfeld.

Zur genaueren Analyse werden im Folgenden die Temperaturprofile an der Silicium/Wasser-Grenzfläche exemplarisch für die diskutierten Zeitschritte betrachtet. Diese sind in Abbildung 6.21a) gezeigt. Hier zeigt sich, wie sich das Temperaturprofil an der Grenzfläche mit der Zeit aufbaut und nach etwa 500 μs unverändert bleibt. Zusätzlich markiert die Hilfslinie bei $T = 32^\circ\text{C}$ die LCST von PNIPAAm. Der Schnittpunkt mit jedem Temperaturprofil entspricht dem Strukturradius der Schaltstruktur r_{lc} , welcher effektiv mit dem Ansteigen der Temperaturprofile nach außen zu größeren Radien wandert.

Dieser Radius soll als Hilfsgröße verwendet werden, um den genauen Zeitpunkt zu bestimmen, wann sich das stationäre Temperaturprofil einstellt. Zur genauen Analyse werden dazu alle Temperaturprofile von 0–1000 μs in 5 μs Schritten bestimmt, also insgesamt 200 Werte für r_{lc} . In Abbildung 6.21b) werden diese gegen den jeweiligen Zeitschritt aufgetragen. Erwartungsgemäß steigt r_{lc} im Anfangsbereich sehr schnell an und nähert sich langsam dem stationären Grenzwert an. Dieser wird bei 548 μs erreicht. Aufgrund des starken nicht-linearen Anstiegs werden beispielsweise 90 % des stationären Grenzwerts bereits schon nach 200 μs erreicht.

Insgesamt zeigt dies, dass das verwendete Modell mit allen Randbedingungen und Annahmen geeignet ist, um eine semi-quantitative Abschätzung der stationären und instationären Temperaturprofile durchzuführen. Außerdem belegen die berechneten instationären Temperaturprofile, dass die laterale Wärmeausbreitung im Substrat auf einer deutlich schnelleren Zeitskala abläuft als der Schaltprozess der Polymerbürsten, sodass somit die intrinsische Schaltkinetik der Polymerbürsten in den Experimenten untersucht wird. Hier wird der stationäre Grenzwert für r_{lc} bei etwa 500 μs erreicht, während sich das Schaltverhalten von PNIPAAm im Millisekundenbereich abspielt und der tatsächliche stationäre Strukturradius erst nach Schaltzeiten von 70–80 ms erreicht wird.

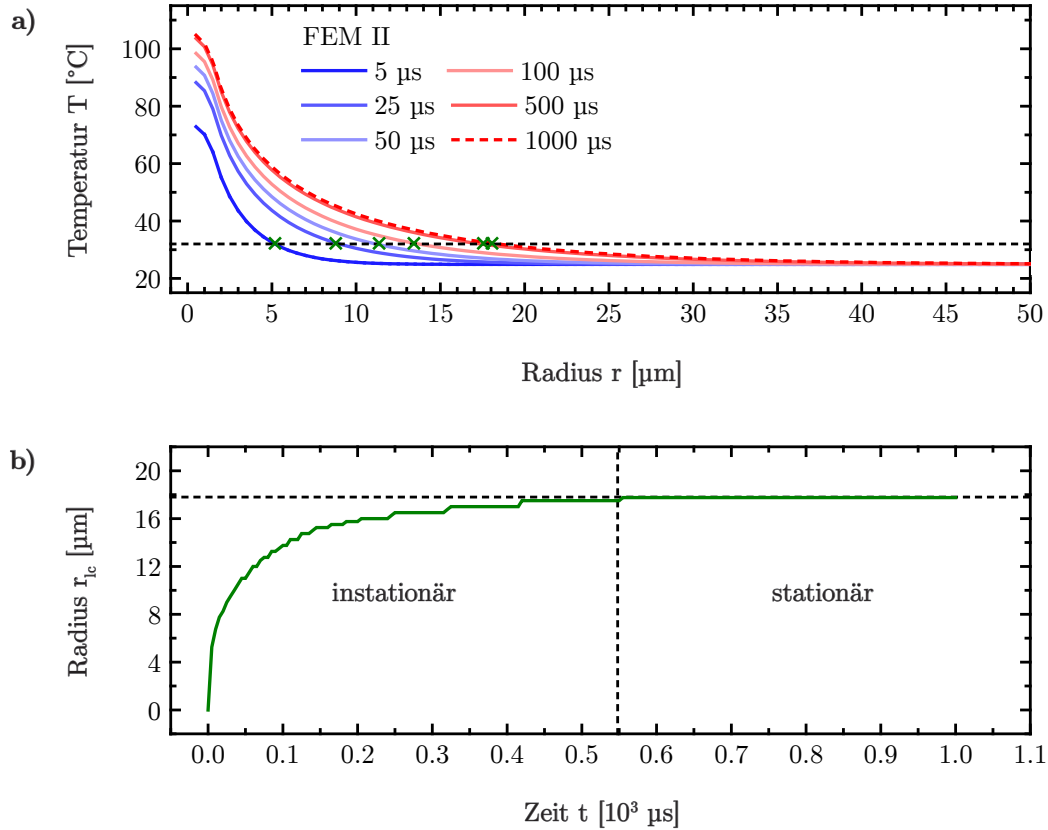


Abbildung 6.21: a) Temperaturprofile an der Silicium/Wasser-Grenzfläche für verschiedene Zeitschritte aus der Rechnung FEM II. Schwarze horizontale Hilfslinie: Lage der LCST von PNIPAAm. Grüne Kreuze: Schnittpunkte mit den Temperaturprofilen markiert entsprechendes r_c . b) r_c als Funktion aller berechneten Zeitschritte. Schwarze horizontale Hilfslinie: Markierung des Zeitpunkts an dem die Rechnung konvergiert und stationäre Temperaturprofile berechnet werden.

(siehe Kapitel 4.2.2). Lediglich die Schaltzeiten im Bereich von 0.1–0.5 ms könnten durch das Anwachsen des instationären Temperaturprofils beeinflusst werden. Dieser Effekt hat jedoch für die Auswertung der Geschwindigkeitskonstanten in bspw. Abbildung 4.25b) keinen signifikanten Einfluss, da es sich lediglich um die ersten fünf Datenpunkte auf der jeweiligen Kurve handelt. Der effektive Kurvenverlauf des Fits wird im Wesentlichen durch die restlichen 195 Datenpunkte bestimmt.

Abschließend soll im Rahmen der Rechnung FEM II auch das Abklingen der Oberflächentemperatur untersucht werden, wenn die Heizquelle entfernt wird. Dazu wird die Rechnung FEM II ab dem Zeitpunkt $t = 1000 \mu\text{s}$ fortgesetzt, jedoch der Wärmeeintrag in allen Heizelementen auf 0 W/m^3 gesetzt. Dies simuliert das instantane Ausschalten des Laserstrahls. Dieser Zeitpunkt wird im Folgenden als $t = 0 \mu\text{s}$ definiert. In Abbildung 6.22a) sind die resultierenden Temperaturprofile für verschiedene Zeitschritte bis

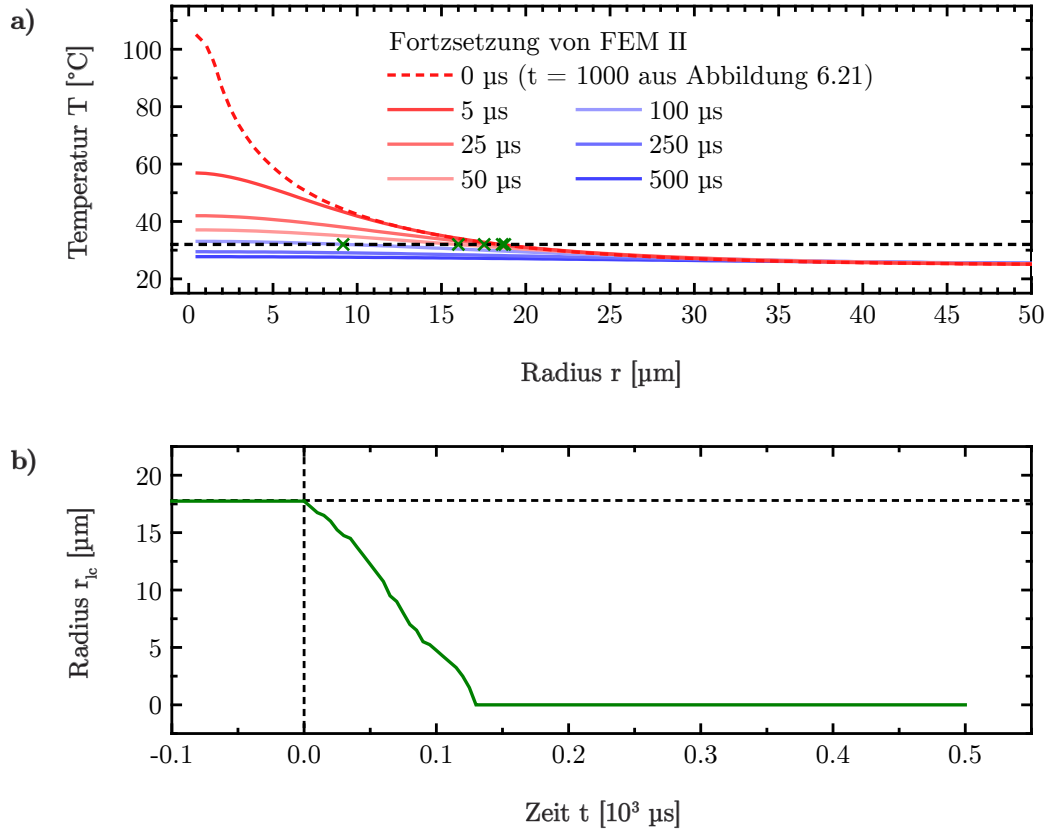


Abbildung 6.22: a) Temperaturprofile an der Silicium/Wasser-Grenzfläche für verschiedene Zeitschritte aus der Rechnung FEM II, der Fortsetzung der Rechnung FEM ab $t = 1000$ μs mit ausgeschalteter Wärmequelle. Schwarze horizontale Hilfslinie: Lage der LCST von PNIPAAm. Grüne Kreuze: Schnittpunkte mit den Temperaturprofilen markiert entsprechendes r_{ic} . b) r_{ic} als Funktion aller berechneten Zeitschritte. Schwarze horizontale Hilfslinie: Markierung des Zeitpunkts, an dem die Rechnung FEM II mit ausgeschalteter Wärmequelle fortgesetzt wird.

500 μs gezeigt sowie wieder die Temperatur bei $T = 32$ °C als horizontale Hilfslinie eingezeichnet. Mit dem Entfernen der Wärmequelle fallen die Temperaturen im Zentrum sehr schnell innerhalb von 5 μs um etwa die Hälfte ab. Mit fortlaufender Zeit nähern sich alle Temperaturen auf dem Profil der Umgebungstemperatur an. Entscheidend für den Vergleich mit dem Quellverhalten von PNIPAAm ist dabei die Zeit, bei der das Profil vollständig unterhalb von 32 °C fällt. Dies entspricht in Abbildung 6.22b) dem Zeitpunkt, an welchem $r_{ic} = 0$ ist, d. h. r_{ic} nicht mehr bestimmt werden kann, weil die Temperatur an jedem Punkt auf dem Temperaturprofil unterhalb von 32 °C gefallen ist. Dies ist etwa bei 150 μs der Fall, sodass der Abfall des Temperaturprofils etwa um einen Faktor 6 schneller erfolgt als das Quellverhalten von PNIPAAm mit typischen Antwortzeiten von 1 ms (siehe Kapitel 4.2.3).

6.4.1.3. Variation der Modellparameter

Im Folgendem werden durch die Variation bestimmter Modellparameter zusätzliche Aspekte zur Wärmeleitung geklärt. Als Basis hierfür dient die bereits im vorherigen Kapitel diskutierte Rechnung FEM II. In Abbildung 6.23 wird zuerst gezeigt, dass die gewählte Elementdichte in den Zonen ausreichend ist und keinen Einfluss auf den Verlauf der stationären Temperaturprofile ausübt.

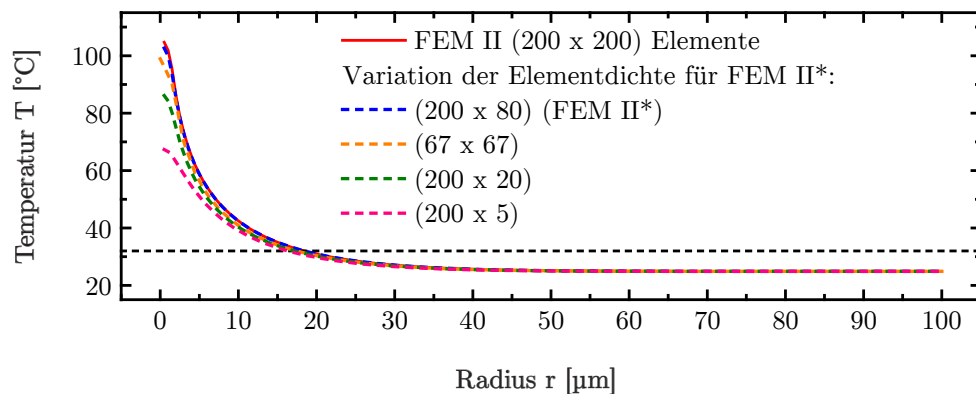


Abbildung 6.23: Stationäre Temperaturprofile an der Silicium/Wasser-Grenzfläche unter Variation der Elementdichte bei konstanten physischen Abmessungen des Modells auf Basis der Rechnung FEM II. Schwarze horizontale Hilfslinie: Lage der LCST von PNIPAAm.

Dazu wird die Anzahl der Elemente in Glas und Wasser (r,z) von (200×200) auf (200×80) , (200×20) und (200×5) reduziert. Auch die Kombination (67×67) wird berechnet. Die Anzahl der Elemente in Silicium und Titan in z -Richtung wird konstant bei 5 Elementen gehalten. Die Anzahl der Elemente in r -Richtung muss hingegen an die Elementanzahl von Glas und Wasser mit 200 bzw. 67 angepasst werden, damit an der entsprechenden Grenzfläche es nicht zu einem Elementversatz kommt. Außerdem ist die Elementanzahl in r -Richtung auf 67 und 200 Elemente eingeschränkt, weil in diesen Schichten für die Modellierung des rechteckigen Strahlprofils im Zentrum eine ganzzahlige Anzahl von Elementen zur Verfügung stehen muss, um eine Kantenlänge von $r = 1.5 \mu\text{m}$ bei einer radialen Abmessung des Modells von $r = 100 \mu\text{m}$ zu realisieren. Bei 200 Elementen sind es die bereits diskutierten 3 Elementspalten jeweils mit einer Breite von $0.5 \mu\text{m}$. Im Fall von 67 Elementen besteht das rechteckige Strahlprofil dann genau aus einer Elementspalte mit einer Breite von $1.5 \mu\text{m}$.

Die Ergebnisse zeigen, dass bereits (200×80) Elemente nahezu keinen Einfluss mehr auf das konvergierte Temperaturprofil haben. Für weitere Rechnungen besteht also die Möglichkeit noch einmal mehr als 50 % der Elemente einzusparen. Diese Rechnung wird für die Folgenden als FEM II* bezeichnet und für weitere Betrachtungen verwendet. Bei den Kombinationen (67×67) bis (200×5) Elemente treten jedoch Abweichungen im

Zentrum des konvergierten Temperaturprofils auf. Insgesamt ist der Einfluss aber eher klein, weil in z-Richtung, wie in Kapitel 6.4.1.1 erläutert, eine asymmetrische Verteilung der Elemente eingesetzt wird.

Des Weiteren wird die Gesamtgröße des Modells bei konstanter Elementdichte variiert. Geändert wird dazu die Außenkante des Zylindersektors r , also die radiale Ausdehnung aller vier Zonen und die z -Größe von Wasser und Glas von $25\text{ }\mu\text{m}$ bis auf $150\text{ }\mu\text{m}$. Konstant gehalten wird die z -Größe der Silicium- und Titanschicht. Als Referenz dient hier die Rechnung mit einer Anzahl von (200×80) Elementen in der Glas- und Wasserzone, um wie im Vorherigen diskutiert, die Rechenzeit bei den größeren Modellmaßen klein zu halten. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.24 gezeigt.

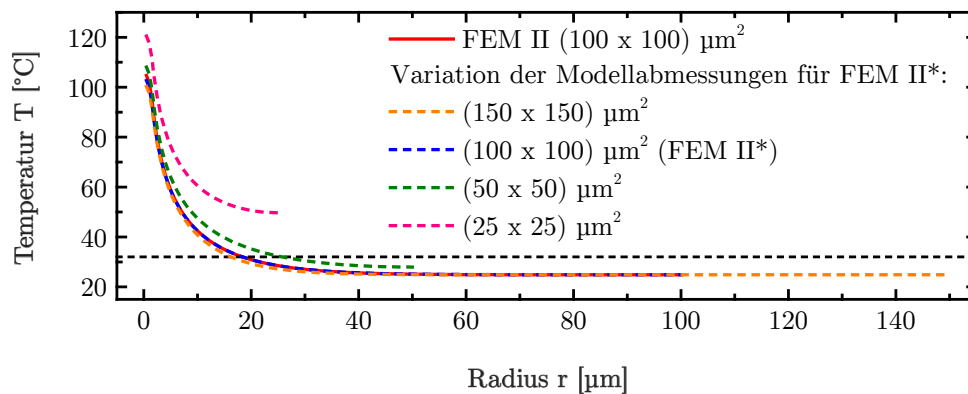


Abbildung 6.24: Stationäre Temperaturprofile an der Silicium/Wasser-Grenzfläche unter Variation der physischen Abmessung des Modells bei konstanter Elementdichte auf Basis der Rechnung FEM II*, d. h. der modifizierten Rechnung FEM II mit einer Elementanzahl von (200×80) in der Glas- und Wasserzone. Schwarze horizontale Hilfslinie: Lage der LCST von PNIPAAm.

Die Ergebnisse zeigen, dass eine Dimensionierung von $(100 \times 100)\text{ }\mu\text{m}^2$ ausreichend ist und $(150 \times 150)\text{ }\mu\text{m}^2$ keine Veränderung der konvergierten Temperaturprofile zeigt. Eine Verkleinerung auf $(50 \times 50)\text{ }\mu\text{m}^2$ bzw. $(25 \times 25)\text{ }\mu\text{m}^2$ führt jedoch bereits zu einem Temperaturanstieg im äußersten Randelement. Dies ist eine Konsequenz der Nullgradienten-Randbedingung, wenn die Größe des Modells zu klein bemessen wird. In diesem Fall entsteht am Rand ein Wärmestau, da die Wärme nicht abfließen kann, was zu einem Temperaturanstieg führt.

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Frage, wie gut im Modell die Näherung der Oberflächenabsorption für den Eintrag der Wärme ist. Wie erläutert, wird die Energie gleichmäßig in allen 10 Elementreihen der Silicium- und Titanschicht deponiert. Zum Vergleich wird am Beispiel der Rechnung FEM II eine weitere Rechnung durchgeführt, bei welcher der 10fache Wärmeeintrag nur in der obersten Elementreihe der Siliciumschicht deponiert wird. D. h. anstatt des volumenbezogenen Wärmeeintrags von $2.3 \cdot 10^{15}\text{ W/m}^3$, welche sich

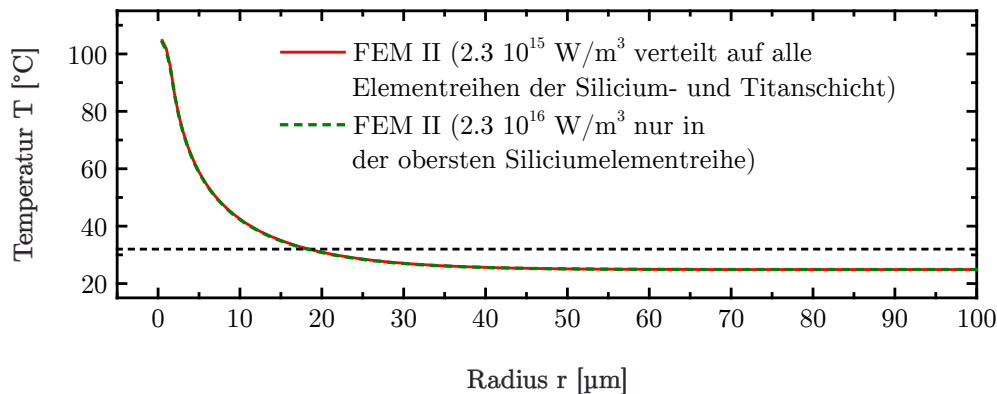


Abbildung 6.25: Stationäre Temperaturprofile an der Silicium/Wasser-Grenzfläche für zwei Wärmeeinträge, zum einen in allen Elementreihen der Silicium- und Titanschicht verteilt und zum anderen nur in der obersten Elementreihe der Siliciumschicht deponiert.

für das Volumen mit einer Höhe von 300 nm ergibt, resultiert für die oberste Elementebene in der Siliciumschicht mit einer Höhe von 30 nm ein Wärmeeintrag von $2.3 \cdot 10^{16} \text{ W/m}^3$. Das Temperaturprofil an der Silicium/Wasser-Grenzfläche ist in Abbildung 6.24 gezeigt. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass kein Einfluss auf das konvergierte Temperaturprofil vorliegt. Selbst im Zentrum des Profils beträgt der Temperaturunterschied weniger als 0.5°C . Auch die Zeit, nach welcher sich das stationäre Temperaturprofil einstellt, ändert sich nicht. Das bestätigt, dass die Wärmeleitung in z-Richtung durch die dünne Silicium- und Titanschicht vernachlässigbar ist.

Abschließend soll der Einfluss des stoffspezifischen Parameters der Wärmeleitfähigkeit κ auf den Verlauf der konvergierten Temperaturprofile untersucht werden sowie die Zeit bestimmt werden, nach welcher sich das stationäre Temperaturprofil bei veränderter Wärmeleitfähigkeit κ einstellt. Wie bereits eingeleitet, wurden alle bisherigen Rechnungen mit den Werten der kristallinen Modifikationen durchgeführt (siehe hierzu Tabelle 6.6 in Kapitel 6.4.1.1). Im Folgenden wird die Wärmeleitfähigkeit von Silicium und Titan herabgesetzt, um damit Materialien mit einer amorphen Struktur zu simulieren. Als Referenz dient die Rechnung FEM II* mit der modifizierten Elementanzahl von (200×80) für die Glas- und Wasserzone, für welche in Abbildung 6.23 bereits gezeigt wurde, dass diese nahezu identische Ergebnisse wie die Rechnung FEM II mit (200×200) Elementen liefert. In Abbildung 6.26a) sind die konvergierten Temperaturprofile gezeigt sowie in b) die laterale Ausbreitung des Radius r_{lc} an der Temperatur 32°C (LCST von PNIPAAm). Es zeigt sich, dass kleinere Änderungen der Wärmeleitfähigkeit von Silicium im Bereich von $\pm 50 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ um den Wert der kristallinen Modifikation von $159 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ nahezu keinen Einfluss auf das konvergierte Temperaturprofil haben. Lediglich im Zentrum treten Abweichungen von maximal $+10^\circ\text{C}$ auf. Auch die laterale Ausbreitung von r_{lc} ist für alle drei Fälle ähnlich. Erst bei einem deutlichen Absenken der Wärmeleitfähigkeiten

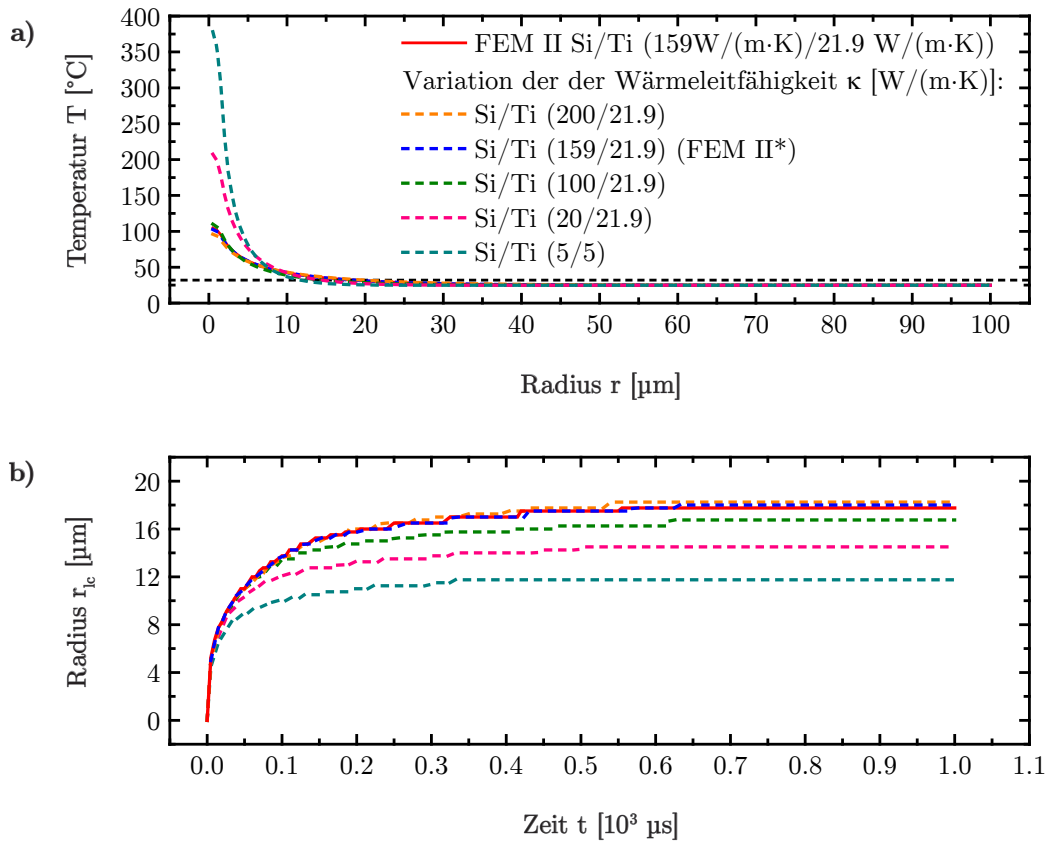


Abbildung 6.26: a) Stationäre Temperaturprofile an der Silicium/Wasser-Grenzfläche unter Variation der Wärmeleitfähigkeit [W/(m·K)] in der Silicium- und Titanschicht auf Basis der Rechnung FEM II*. Schwarze horizontale Hilfslinie: Lage der LCST von PNIPAAm. b) Der Radius r_{lc} , an dem die LCST von PNIPAAm erreicht wird, als Funktion aller Zeitschritte.

von Silicium und Titan auf 5 W/(m·K) treten signifikante Unterschiede auf. Die Temperatur im Zentrum der konvergierten Temperaturprofile steigt bis auf 400 °C an, sodass sich hier die Frage stellt, ob es sich hierbei möglicherweise um ein Rechenproblem im Modell handelt, denn im Experiment werden solche Temperaturanstiege nicht beobachtet. Interessant ist dabei, dass nur im Zentrum diese großen Temperaturanstiege auftreten, während gerade im Bereich der LCST, also am Radius r_{lc} die Temperaturunterschiede zu den anderen Temperaturprofilen minimal sind. Die Analyse von r_{lc} als Funktion der Zeit in b) zeigt zudem, dass auch im Fall der stark abgesenkten Wärmeleitfähigkeiten immer noch ähnliche Zeiten benötigt werden, bis das Temperaturprofil konvergiert.

Insgesamt sprechen die Ergebnisse dafür, dass die Wärmeleitung in der Silicium- und Titanschicht auch durch die Wärmeleitfähigkeit dieser Materialien bestimmt wird, wenn diese deutlich abgesenkt wird. Vor dem Hintergrund, dass beide Schichten nur 150 nm dick sind, ist dies beachtlich, denn zu erwarten wäre, dass die Wärmeleitung bei dünnen Filmen durch die angrenzenden Wasser- und Glasschichten bestimmt wird.

Um diesen Aspekt weiter zu untersuchen, wird in einer zweiten Rechnung die Schichtdicke von Silicium und Titan auf je 10 nm bei ansonsten unveränderten Bedingungen verkleinert. Aufgrund der neuen Gesamthöhe von 20 nm ergibt sich nun ein volumenbezogener Wärmeeintrag von $3.75 \cdot 10^{16} \text{ W/m}^3$ für jedes Heizelement. Die berechneten stationären Temperaturprofile an der Silicium/Wasser-Grenzfläche sind in Abbildung 6.27 zusammengefasst.

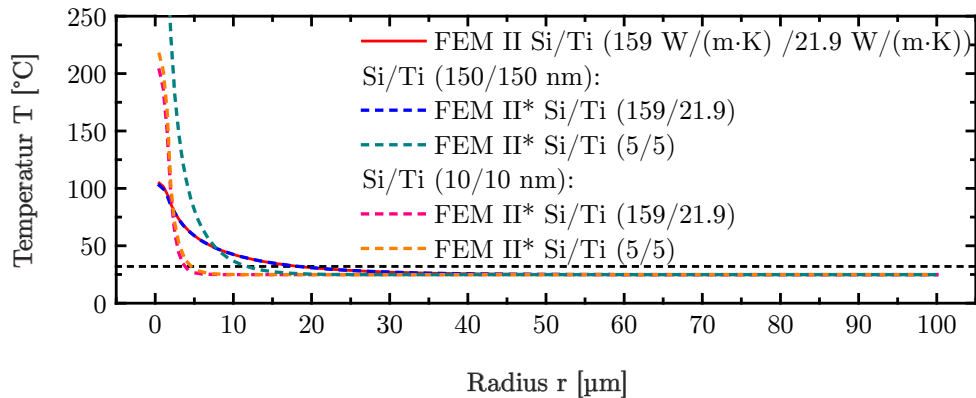


Abbildung 6.27: Stationäre Temperaturprofile an der Silicium/Wasser-Grenzfläche unter Variation der Wärmeleitfähigkeit $[W/(m \cdot K)]$ in der Silicium- und Titanschicht im Vergleich für zwei verschiedene Silicium- und Titanschichtdickenkombinationen.

Es zeigt sich, dass die Temperaturprofile insgesamt schmaler werden und im Zentrum größere Peaktemperaturen auftreten, wenn die Schichtdicke für Silicium und Titan auf 10 nm reduziert wird. Wird für diese dünne Schicht im zweiten Schritt die Wärmeleitfähigkeit κ für beide Schichten auf $5 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ abgesenkt, weisen die stationären Temperaturprofile nahezu keinen Unterschied zum ursprünglichen Temperaturprofil auf Basis der kristallinen Modifikationen mit $159 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ für Silicium und $21.9 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ für Titan auf. Das spricht dafür, dass für diese sehr dünnen Schichten tatsächlich die materialspezifische Wärmeleitung keine Rolle mehr spielt, sondern durch das angrenzende Glas und Wasser bestimmt wird.

6.4.1.4. Anpassung des Modells für Silicium im Vakuum

Das entwickelte Modell kann mit wenigen Änderungen für die numerische Berechnung von Wärmeleitungsproblemen in Silicium modifiziert werden, dessen Oberfläche mit einem fokussierten Laserstrahl photothermisch im Vakuum erwärmt wird. Der Vorteil dieser Anpassung liegt darin, dass die berechneten konvergierten Temperaturprofile mit den analytischen Lösungen der Wärmeleitungsgleichung auf Silicium (siehe Kapitel 2.4.2) verglichen werden können und somit das Modell überprüft werden kann.

Methodisch werden dazu aus dem Modell die Zonen Glas, Wasser und Titan entfernt. Die verbleibende Siliciumzone wird in z-Richtung auf 100 μm vergrößert, sodass sich eine quadratische Geometrie von $(100 \times 100) \mu\text{m}^2$ ergibt. Diese wird mit (200×200) Elementen bestückt und dabei wird eine doppelte asymmetrische Elementverteilung verwendet, sodass die Elemente in r- und z-Richtung jeweils zum Ursprung der Zone (obere linke Ecke) dichter werden. Testrechnungen zeigen hierzu, dass diese Dimensionierung analog zum bisherigen Modell ausreichend ist. Die Randbedingungen für die gegenüberliegenden Seitenflächen des Zylindersektors sowie für die Außenkante bleiben bestehen. Zusätzlich wird für die jetzt freie obere und untere Grenzfläche, an welche die Wasser- bzw. Titanzone angrenzten, eine Nullgradienten-Randbedingung eingesetzt. Dies simuliert das Vakuum, da kein Wärmefluss durch diese Grenzflächen möglich ist. Die stoffspezifischen Größen für kristallines Silicium werden beibehalten.

Zur Modellierung des Wärmeeintrags durch den Laserstrahl wird erneut ein rechteckiges Strahlprofil mit einer Kantenlänge von 1.5 μm verwendet. Die Energie wird in der obersten Elementlage der Siliciumschicht deponiert, welche aufgrund der asymmetrischen Verteilung eine Höhe von 75 nm aufweist. Damit soll im Modell die Oberflächenabsorption der Laserstrahlung simuliert werden, um eine bessere Vergleichbarkeit mit der analytischen Lösung der Wärmeleitungsgleichung zu gewährleisten, welche nur in dieser Näherung exakt gilt.

Exemplarisch soll eine Rechnung gezeigt werden, welche mit einer Laserleistung von 25 mW durchgeführt wird. Damit ergibt sich eine flächenbezogene Leistungsdichte von $3.5 \cdot 10^9 \text{ W/m}^2$ bzw. ein volumenbezogener Wärmeeintrag von $4.7 \cdot 10^{16} \text{ W/m}^3$. Der Wärmeeintrag erfolgt im Ursprung. Es wird ein Zeitschritt von 1 ns gewählt und ein Zeitraum von 100 μs berechnet. Somit ergeben sich 100 000 Iterationen. Auch hier wird die Rechnung im Multithread-Betrieb auf drei Threads aufgeteilt.

Das konvergierte stationäre Temperaturfeld ist in Abbildung 6.28 gezeigt. Dieses stellt sich nach etwa 5 μs ein. Die Ergebnisse zeigen, dass eine Temperaturerhöhung nur im unmittelbaren Wirkungsbereich des Laserstrahls auftritt. Die Peaktemperatur im Ursprung beträgt etwa 50 °C. In der Vergrößerung (Abbildung 6.28 rechts) ist im Detail zu erkennen, dass das Temperaturfeld erwartungsgemäß eine Verzerrung entlang der r-Achse aufweist. Dies resultiert daraus, dass in r-Richtung der Wärmeeintrag bis $r = 1.5 \mu\text{m}$ vorliegt, während in z-Richtung der Wärmeeintrag nur bis zu einer Tiefe von 75 nm erfolgt.

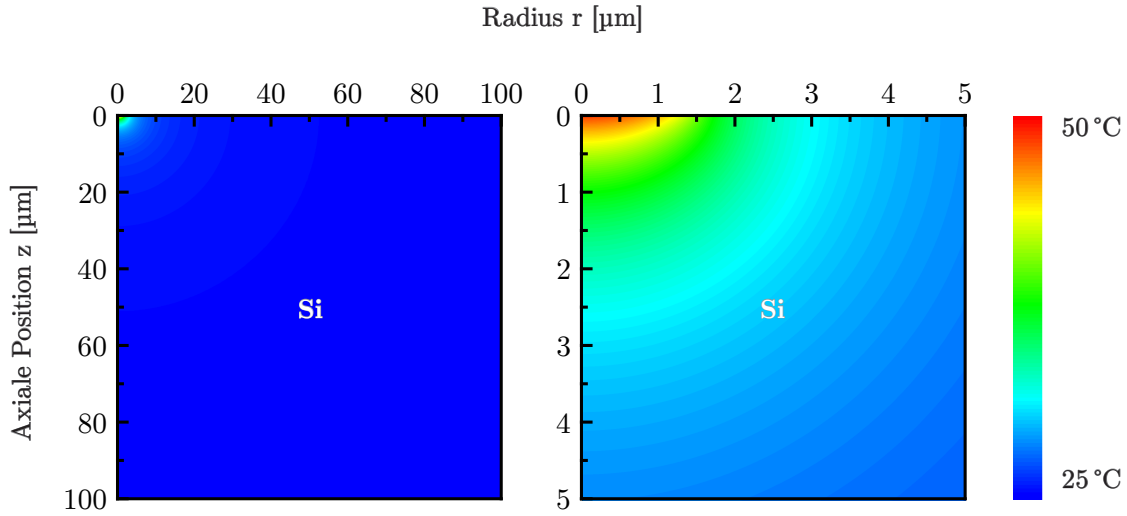


Abbildung 6.28: Stationäres Temperaturfeld in der Siliciumzone. Es erfolgt ein Volumenbezogener Wärmeeintrag von $4.7 \cdot 10^{16} \text{ W/m}^3$, welcher einer Heizleistung von 25 mW entspricht (siehe Text). Links: gesamtes Temperaturfeld. Rechts: $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$ Ausschnitt am Ursprung.

Im zweiten Schritt wird das stationäre Temperaturprofil auf der Siliciumoberfläche mit der analytischen Lösung der Wärmeleitungsgleichung berechnet. Die Grundlagen zur analytischen Lösung werden in Kapitel 2.4.2 erläutert. Der Temperaturanstieg $\Delta T_s(r)$ auf dem Substrat wird mittels Gleichung (2.37) für verschiedene Laserleistungen berechnet. Der maximale Temperaturanstieg im Zentrum ΔT_{Max} skaliert linear mit der eingebrachten Laserleistung P gemäß Gleichung (2.38). Das stationäre Temperaturprofil $T_s(r)$ ergibt sich gemäß Gleichung (2.39) aus der Summe von Umgebungstemperatur T_0 und dem radialen Temperaturanstieg $\Delta T_s(r)$. Abschließend folgt aus Gleichung (2.39):

$$T_s(r) = T_0 + \frac{A_g P}{\sqrt{\pi \kappa \omega_{\text{Min}}}} \cdot I_0 \left(\frac{r^2}{\omega_{\text{Min}}^2} \right) \exp \left(-\frac{r^2}{\omega_{\text{Min}}^2} \right) \quad (6.2)$$

Für die analytische Rechnung wird ein Absorptionsgrad von $A_g = 1$ gewählt, da auch im numerischen Modell die gesamte Energie des Lasers im Substrat deponiert wird. Analog zur numerischen Rechnung wird die Laserleistung auf $P = 25 \text{ mW}$ und die Wärmeleitfähigkeit auf $\kappa = 159 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ gesetzt. Der minimale Spotdurchmesser beträgt $\omega_{\text{Min}} = 1.5 \mu\text{m}$. Damit sind für das analytische Modell die gleichen Parameter wie im numerischen Modell festgelegt. Der Unterschied besteht darin, dass im numerischen Modell ein rechteckiges Strahlprofil angenommen wird, während die analytische Lösung ein gaußförmiges Strahlprofil berücksichtigt. Damit ist zu erwarten, dass in der numerischen Rechnung 40 % zu viel Energie deponiert wird (siehe Kapitel 6.4.1.1). In Abbildung 6.29 ist das berechnete Temperaturprofil auf Basis der analytischen Lösung zusammen mit dem numerischen Temperaturprofil an der Siliciumoberfläche bei $z = 0 \mu\text{m}$ gezeigt.

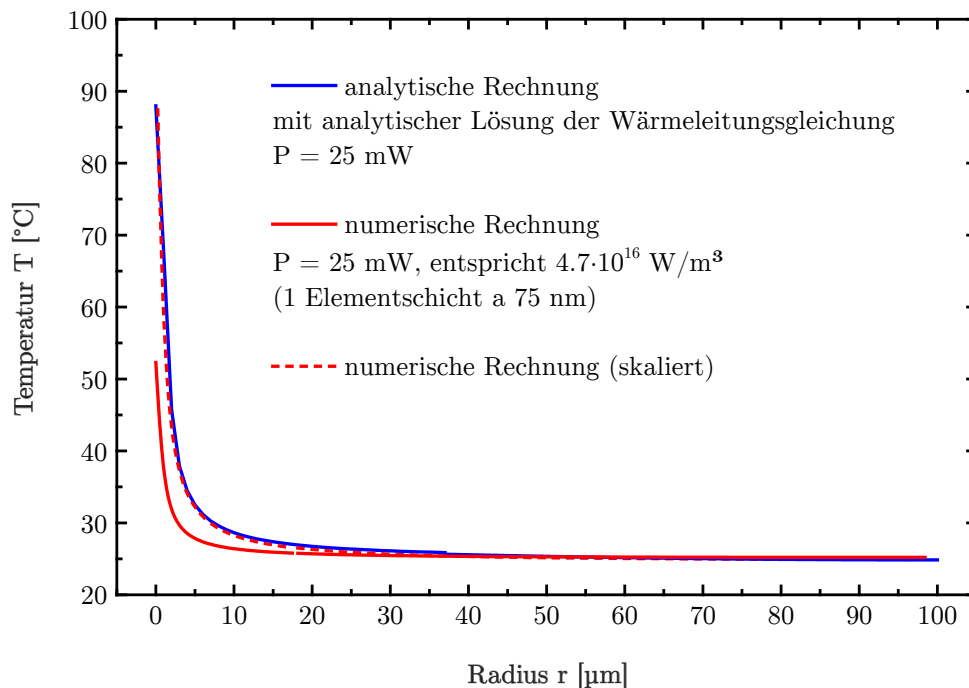


Abbildung 6.29: Vergleich der stationären Temperaturprofile aus der numerischen Rechnung (rote Linie) aus Abbildung 6.28 bei $z = 0$ μm mit dem Temperaturprofil der analytischen Lösung der Wärmeleitungsgleichung (blaue Linie) nach Gleichung (6.2).

Tatsächlich zeigt sich hier, dass das numerisch berechnete Temperaturprofil um etwa 50 % kleiner ist als das analytisch berechnete Temperaturprofil. Das könnte darauf zurückzuführen sein, dass im Modell möglicherweise Wärme verloren geht und nicht genutzt werden kann. Auch im Fall des Wasser/Silicium/Titan/Glas-Systems wird diese Diskrepanz beobachtet. Hier wird aufgrund der Rechteckgeometrie für das Strahlprofil erwartet, dass in der Rechnung mindestens 40 % weniger Laserleistung benötigt wird, um ein vergleichbares experimentelles Temperaturprofil zu erreichen. Tatsächlich beträgt die Abweichung nur 10–12 % (siehe Tabelle 6.7), sodass auch hier mehr Energie in das System eingetragen werden muss.

Trotz dieser Diskrepanz zeigt sich in Abbildung 6.29, dass durch einfaches Skalieren das Temperaturprofil aus der numerischen Rechnung an das Profil der analytischen Lösung angepasst werden kann und die Kurvenformen qualitativ sehr gut übereinstimmen. Dies spricht dafür, dass das Modell als semiquantitative Berechnungsgrundlage gut geeignet ist und insgesamt ein mächtiges Werkzeug bietet, die experimentellen Ergebnisse zu begleiten und zu untermauern.

6.4.2. Analytische Temperaturrechnungen

In diesem Kapitel soll auf Basis der analytischen Lösung der Wärmeleitungsgleichung gezeigt werden, dass der Radius, an dem eine Temperatur von 32 °C (LCST von PNIPAAm) und exemplarisch an zwei weiteren Temperaturen (40 °C und 50 °C) erreicht wird, linear mit der eingestrahnten Laserleistung skaliert. Der Radius, an dem eine Temperatur von 32 °C erreicht wird, entspricht dem Strukturradius r_{lc} einer PNIPAAm-Schaltstruktur, für welchen experimentell beobachtet wird, dass dieser eine lineare Funktion der Laserleistung ist (siehe Kapitel 4.1.2.2).

Methodisch wird dazu in Gleichung (6.2) die Laserleistung P als freier Kurvenscharparameter variiert, sodass in diesem Modell die Parameter minimaler Spotradius ω_{Min} , die Umgebungstemperatur T_0 sowie die Wärmeleitfähigkeit des Substrats κ und der Absorptionsgrad A_g vorgegeben werden müssen. Im Folgenden sollen diese Parameter so gewählt werden, dass eine sinnvolle qualitative Diskussion der Temperaturprofile möglich ist. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, dass die hier analytisch berechneten Temperaturprofile nicht mit den experimentell bestimmten stationären Temperaturprofilen (aus Kapitel 4.1.2.3) übereinstimmen, da dort dieses Temperaturmodell lediglich als einfaches qualitatives Fitmodell verwendet wird.

Folgende Parameter können aus dem Experiment adaptiert werden. Die Umgebungstemperatur wird auf $T_0 = 296 \text{ K}$ gesetzt. Für die Laserleistung P werden typische Werte von 0–10 mW verwendet, welche auch bei der Lasermanipulation der PNIPAAm-Bürsten eingesetzt werden. Der Absorptionsgrad wird auf $A_g = 0.5$ gesetzt. Experimentell wird für das Trägersubstrat ein Reflexionsgrad von etwa $R_x = 0.5$ bestimmt (siehe Kapitel 3.1) sowie abgeschätzt, dass der Transmissionsgrad T_g für die Titanschicht des Trägersubstrats vernachlässigbar klein ist (siehe Kapitel 2.4.3), sodass sich in guter Näherung $A_g = 0.5$ aus $A_g = 1 - R_x - T_g$ ergibt. Für den Parameter ω_{Min} wird der experimentell tatsächlich bestimmte Wert des fokussierten Laserstrahls mit $\omega_{\text{Min}} = 1.5 \text{ }\mu\text{m}$ (siehe Kapitel 3.4.4.1) verwendet. Darüber hinaus wird die Rechnung exemplarisch mit einem zweiten größeren minimalen Spotradius $\omega_{\text{Min}} = 3 \text{ }\mu\text{m}$ durchgeführt.

Nicht angepasst wird ein sinnvoller Wert für die thermische Wärmeleitfähigkeit κ . Diese wird so gewählt, dass die Temperaturprofile im Wesentlichen nicht deutlich über 100 °C steigen, da dies auch für die experimentell bestimmten Temperaturprofile in diesem Leistungsbereich beobachtet wird. Es wird $\kappa = 20 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ gewählt, damit T_{Max} im Zentrum 100 °C nicht deutlich übersteigt.

Die Kurvenschar für den jeweils verwendeten Wert von ω_{Min} sind in Abbildung 6.30a) und b) gezeigt. Exemplarisch soll nun für drei Temperaturen gezeigt werden, dass der Radius auf jedem stationären Temperaturprofil linear mit der Laserleistung skaliert. Hierzu werden durch die jeweilige Kurvenschar drei Schnitte bei $T = 32 \text{ }^\circ\text{C}$, $40 \text{ }^\circ\text{C}$ und $50 \text{ }^\circ\text{C}$ gelegt und die Radien an jedem Schnittpunkt mit jedem stationären Temperaturprofil bestimmt. Bei der Temperatur $T = 32 \text{ }^\circ\text{C}$ handelt es sich um die LCST von

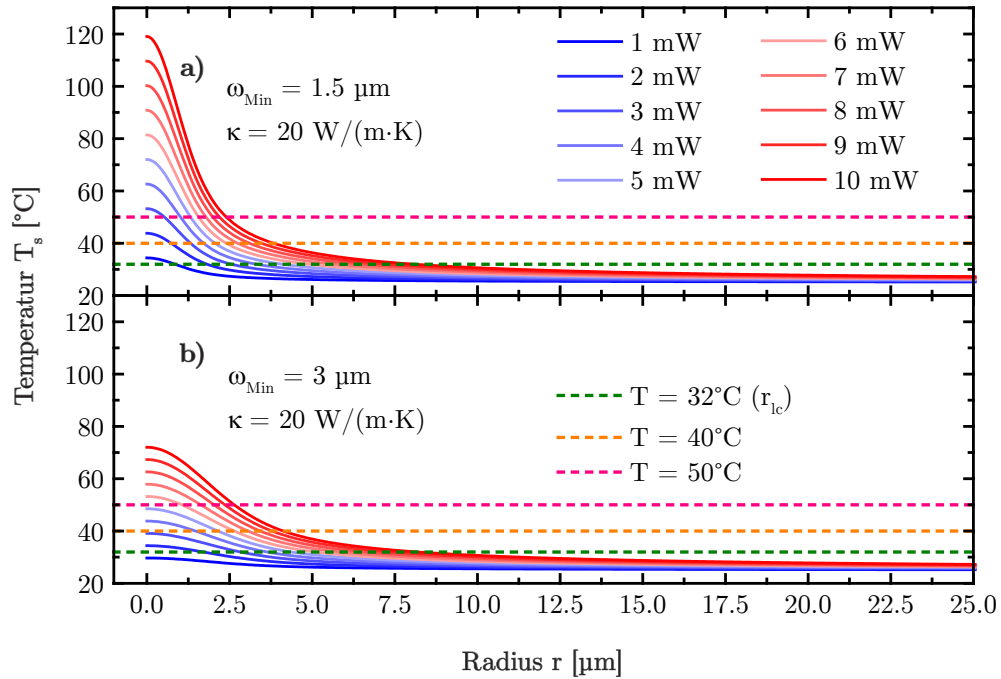


Abbildung 6.30: Analytisch berechnete Temperaturprofile mittels Gleichung (6.2) für zwei minimale Spotdurchmesser ω_{Min} und zehn unterschiedliche Laserleistungen P im Bereich 0–10 mW. a) $\omega_{\text{Min}} = 1.5 \mu\text{m}$ bzw. b) $\omega_{\text{Min}} = 3 \mu\text{m}$. Gestrichelte horizontale Hilfslinien: Temperaturschnitte durch die Kurvenscharen bei 32°C, 40°C und 50°C.

PNIPAAm, sodass die ermittelten Radien bei dieser Temperatur jeweils dem Strukturradius r_{lc} von PNIPAAm entsprechen. Die ermittelten Radien werden in Abbildung 6.31 gegen die Laserleistung P aufgetragen. Es zeigt sich, dass für die drei betrachteten Temperaturen, insbesondere für $T = 32^\circ\text{C}$, ein linearer Zusammenhang zwischen Radius und

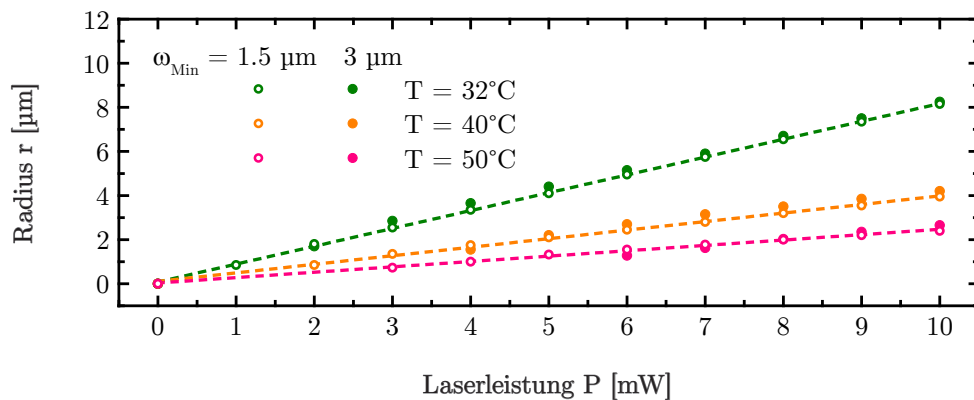


Abbildung 6.31: Radien r aus Abbildung 6.30 für drei unterschiedliche Temperaturschnitte bei 32°C, 40°C und 50°C als Funktion der Laserleistung für $\omega_{\text{Min}} = 1.5 \mu\text{m}$ (leere Kreise) und $\omega_{\text{Min}} = 3 \mu\text{m}$ (ausgefüllte Kreise). Gestrichelte Linien: Linearer Fit der Daten.

eingebrachter Laserleistung besteht und sich die Geradengleichungen lediglich in ihrer Steigung unterscheiden. Erwartungsgemäß ergibt sich für $T = 32^\circ\text{C}$ die größte Steigung. Denn die laterale Ausbreitung für den Radius an dieser Temperatur ist als Funktion der Laserleistung sehr groß. Zudem zeigt sich, dass die Verdopplung des minimalen Spotradius ω_{Min} bei diesen Temperaturen auf das stationäre Temperaturprofil nahezu keinen Einfluss auf die Geradensteigung hat. Diese Daten zeigen, dass die beobachtete lineare Abhängigkeit der Strukturgröße einer PNIPAAm-Schaltstruktur auf Basis der analytischen Lösung der Wärmeleitungsgleichung beschrieben werden kann.

Auf der anderen Seite kann der Zusammenhang zwischen Radius und Laserleistung auch bei konstantem ω_{Min} und bei variiert thermischer Wärmeleitfähigkeit κ betrachtet werden. Hierzu wird exemplarisch $\omega_{\text{Min}} = 1.5 \mu\text{m}$ und $\kappa = 15 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ gewählt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.32 zusammengefasst. Auch hier wird der lineare Zusammenhang durch die Variation von κ nicht beeinflusst, sondern es ändert sich lediglich die Steigung. Dieses Ergebnis ist zu erwarten, da $T_s(r)$ gemäß Gleichung (6.2) umgekehrt proportional zu κ ist.

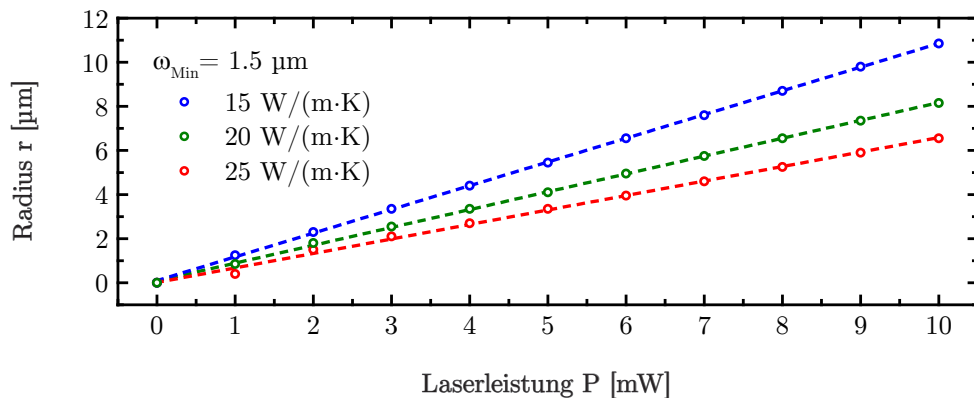


Abbildung 6.32: Radius r als Funktion der Laserleistung für $\omega_{\text{Min}} = 1.5 \mu\text{m}$ und $T = 32^\circ\text{C}$. Variiert wird die thermische Wärmeleitfähigkeit κ . Der Datensatz mit $20 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ entspricht dem Datensatz aus Abbildung 6.30a). Gestrichelte Linien: Linearer Fit der Daten.

6.5. Literaturverzeichnis

- [1] E. Vaupel, *Kultur & Technik* **2012**, *35*, 4-10.
- [2] D. Kuckling, A. Doering, F. Krahle, K.-F. Arndt, *Stimuli-Responsive Polymer Systems*, Vol. **8**, Elsevier, Amsterdam, **2012**.
- [3] I. Galaev, *Trends Biotechnol.* **1999**, *17*, 335–340.
- [4] A. S. Hoffman, P. S. Stayton, *Macromol. Symp.* **2004**, *207*, 139–152.
- [5] K. S. Soppimath, T. M. Aminabhavi, A. M. Dave, S. G. Kumbar, W. E. Rudzinski, *Drug Dev. Ind. Pharm.* **2002**, *28*, 957–974.
- [6] M. W. Urban, *Handbook of Stimuli-Responsive Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- [7] D. Schmaljohann, *Adv. Drug Deliver. Rev.* **2006**, *58*, 1655–1670.
- [8] A. Tiwari, H. Kobayashi, *Responsive Material Methods and Applications*, John Wiley & Sons, Hoboken, **2013**.
- [9] R. Liu, M. Fraylich, B. R. Saunders, *Colloid. Polym. Sci.* **2009**, *287*, 627–643.
- [10] G. Londe, A. Chunder, A. Wesser, L. Zhai, H. Cho, *Sensor. Actuat. B-Chem.* **2008**, *132*, 431–438.
- [11] D. J. Beebe, J. S. Moore, J. M. Bauer, Q. Yu, R. H. Liu, C. Devadoss, B.-H. Jo, *Nature* **2000**, *404*, 588–590.
- [12] M. E. Harmon, M. Tang, C. W. Frank, *Polymer* **2003**, *44*, 4547–4556.
- [13] L. Dong, A. K. Agarwal, D. J. Beebe, H. Jiang, *Nature* **2006**, *442*, 551–554.
- [14] G. Stoychev, N. Pureskiy, L. Ionov, *Soft Matter* **2011**, *7*, 3277–3279.
- [15] A. Azam, K. E. Laflin, M. Jamal, R. Fernandes, D. H. Gracias, *Biomed. Microdevices* **2011**, *13*, 51–58.
- [16] Y. Qiu, K. Park, *Adv. Drug Deliver. Rev.* **2001**, *53*, 321–339.
- [17] C. H. Alarcon, S. Pennadam, C. Alexander, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 276–285.
- [18] J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614–5615.
- [19] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721–1723.
- [20] T. Chen, R. Ferris, J. Zhang, S. Zauscher, *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 94–112.
- [21] S. L. Gras, T. Mahmud, G. Rosengarten, A. Mitchell, K. Kalantar-zadeh, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 2036–2050.
- [22] X. Liu, Q. Ye, B. Yu, W. Liu, F. Zhou, *Langmuir* **2010**, *26*, 12377–12382.
- [23] F. Xia, Y. Zhu, L. Feng, L. Jiang, *Soft Matter* **2009**, *5*, 275–281.
- [24] Q. Yu, Y. Zhang, H. Chen, Z. Wu, H. Huang, C. Cheng, *Colloid. Surface B* **2010**, *76*, 468–474.

- [25] S. Burkert, E. Bittrich, M. Kuntzsch, M. Müller, K.-J. Eichhorn, C. Bellmann, P. Uhlmann, M. Stamm, *Langmuir* **2010**, *26*, 1786–1795.
- [26] M. E. Nash, D. Healy, W. M. Carroll, C. Elvira, Y. A. Rochev, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 19376–19389.
- [27] M. A. Cole, N. H. Voelcker, H. J. Griesser, *Biomaterials* **2009**, *30*, 1827–1850.
- [28] W. T. Huck, *Mater. Today* **2008**, *11*, 24–32.
- [29] N. I. Abu-Lail, M. Kaholek, B. LaMattina, R. L. Clark, S. Zauscher, *Sensor. Actuat. B-Chem.* **2006**, *114*, 371–378.
- [30] A. Valiaev, N. I. Abu-Lail, D. W. Lim, A. Chilkoti, S. Zauscher, *Langmuir* **2007**, *23*, 339–344.
- [31] M. Mitsuishi, Y. Koishikawa, H. Tanaka, E. Sato, T. Mikayama, J. Matsui, T. Miyashita, *Langmuir* **2007**, *23*, 7472–7474.
- [32] L. Ionov, N. Houbenov, A. Sidorenko, M. Stamm, S. Minko, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 1153–1160.
- [33] I. Luzinov, S. Minko, V. V. Tsukruk, *Soft Matter* **2008**, *4*, 714–725.
- [34] V. Mittal, *Polymer Brushes. Substrates, Technologies, and Properties*, Taylor & Francis, Boca Raton, **2012**.
- [35] J. R. Morones, W. Frey, *Langmuir* **2007**, *23*, 8180–8186.
- [36] Y. Gotoh, H. Suzuki, N. Kumano, T. Seki, K. Katagiri, Y. Takeoka, *New J. Chem.* **2012**, *36*, 2171–2175.
- [37] J. N. Kizhakkedathu, R. Norris-Jones, D. E. Brooks, *Macromolecules* **2004**, *37*, 734–743.
- [38] A. Friebe, M. Ulbricht, *Langmuir* **2007**, *23*, 10316–10322.
- [39] M. L. Bruening, D. M. Dotzauer, P. Jain, L. Ouyang, G. L. Baker, *Langmuir* **2008**, *24*, 7663–7673.
- [40] S. Frost, M. Ulbricht, *J. Membrane Sci.* **2013**, *448*, 1–11.
- [41] T. Tanaka, D. J. Fillmore, *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 1214–1218.
- [42] T. Tanaka, E. Sato, Y. Hirokawa, S. Hirotsu, J. Peetermans, *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *55*, 2455–2458.
- [43] E. Sato Matsuo, T. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 1695–1703.
- [44] H. D. Chirra, D. Biswal, J. Z. Hilt, *Polym. Adv. Technol.* **2011**, *22*, 773–780.
- [45] G. G. Bumbu, M. Wolkenhauer, G. Kircher, J. S. Gutmann, R. Berger, *Langmuir* **2007**, *23*, 2203–2207.
- [46] A. J. Parnell, S. J. Martin, R. A. L. Jones, C. Vasilev, C. J. Crook, A. J. Ryan, *Soft Matter* **2009**, *5*, 296–299.
- [47] L. Ionov, S. Sapra, A. Synytska, A. L. Rogach, M. Stamm, S. Diez, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1453–1457.
- [48] J.-F. Lutz, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2237–2243.
- [49] H. Schild, *Prog. Polym. Sci.* **1992**, *17*, 163–249.
- [50] T. Kawaguchi, Y. Kojima, M. Osa, T. Yoshizaki, *Polym. J.* **2008**, *40*, 455–459.

-
- [51] Y. Hirokawa, T. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 6379–6380.
- [52] C. Wohlfarth, *Handbook of Phase Equilibria and Thermodynamic Data of Aqueous Polymer Solutions*, Taylor & Francis, Boca Raton, **2012**.
- [53] C. V. Synatschke, F. A. Plamper, A. H. E. Müller, *Nachr. Chem.* **2013**, *61*, 1008–1012.
- [54] F. Hofmeister, *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.* **1887**, *24*, 247–260.
- [55] M. D. Lechner, E. H. Nordmeier, K. Gehrke, *Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser Basel, Basel, **2010**.
- [56] A. Ikai, *Einführung in die Nanobiomechanik*, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- [57] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie. Eine Einführung*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [58] I. Teraoka, *Polymer Solutions*, John Wiley & Sons, New York, USA, **2002**.
- [59] W. Hu, *Polymer Physics. A Molecular Approach*, Springer, New York, **2013**.
- [60] M. Meewes, J. Ricka, M. de Silva, R. Nyffenegger, T. Binkert, *Macromolecules* **1991**, *24*, 5811–5816.
- [61] Y. Lu, K. Zhou, G. Zhang, C. Wu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 3188.
- [62] C. M. Kok, A. Rudin, *Makromol. Chem.* **1981**, *2*, 655–659.
- [63] C. Wu, S. Zhou, *Macromolecules* **1995**, *28*, 8381–8387.
- [64] E. S. Machlin, *An Introduction to Aspects of Thermodynamics and Kinetics Relevant to Materials Science*, Elsevier, London, **2007**.
- [65] L. Klouda, A. G. Mikos, *Eur. J. Pharm. and Biopharm.* **2008**, *68*, 34–45.
- [66] A. S. Hoffman, *Adv. Drug Deliver. Rev.* **2002**, *54*, 3–12.
- [67] A. Döring, W. Birnbaum, D. Kuckling, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7391.
- [68] Q. Li, *Intelligent stimuli-responsive materials. From Well-defined Nanostructures to Applications*, John Wiley & Sons, Hoboken, **2013**.
- [69] S. T. Milner, *Science* **1991**, *251*, 905–914.
- [70] F. Zhou, W. T. S. Huck, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 3815–3823.
- [71] R. C. Advincula, *Polymer Brushes. Synthesis, Characterization, Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [72] V. Papaefthimiou, R. Steitz, G. Findenegg, *Chem. Unserer Zeit* **2008**, *42*, 102–115.
- [73] W. J. Brittain, S. Minko, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2007**, *45*, 3505–3512.
- [74] T. Wu, K. Efimenko, J. Genzer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9394–9395.
- [75] R. A. Jones, R. W. Richards, *Polymers at Surfaces and Interfaces*, Cambridge University Press, Cambridge, **1999**.
- [76] S. Peng, B. Bhushan, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 8557–8578.
- [77] S. Alexander, *J. Phys. France* **1977**, *38*, 983–987.
- [78] P. G. de Gennes, *Macromolecules* **1980**, *13*, 1069–1075.
- [79] A. Halperin, M. Tirrell, T. P. Lodge, *Adv. Polym. Sci.* **1992**, *100*, 31–71.
- [80] M. Rubinstein, R. H. Colby, *Polymer Physics*, Oxford University Press, Oxford, New York, **2003**.

- [81] L. C. H. Moh, M. D. Losego, P. V. Braun, *Langmuir* **2011**, *27*, 3698–3702.
- [82] H. Lee, J. Pietrasik, K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 24–44.
- [83] F. Liu, M. W. Urban, *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 3–23.
- [84] S. Gupta, M. Agrawal, P. Uhlmann, F. Simon, U. Oertel, M. Stamm, *Macromolecules* **2008**, *41*, 8152–8158.
- [85] A. Kikuchi, T. Okano, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 1165–1193.
- [86] P. Atkins, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [87] J. Seuring, S. Agarwal, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 1898–1920.
- [88] P. C. Painter, J. F. Graf, M. M. Coleman, *Macromolecules* **1991**, *24*, 5630–5638.
- [89] H. W. Kammer, *Acta Polym.* **1986**, *37*, 1–6.
- [90] J. D. Watson, *Molekularbiologie*, Pearson Studium, München, **2011**.
- [91] N. T. Southall, K. A. Dill, A. Haymet, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 521–533.
- [92] V. Aseyev, H. Tenhu, F. M. Winnik, *Adv. Polym. Sci.* **2011**, *242*, 29–89.
- [93] C. Pietsch, R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 1005–1008.
- [94] J. Seuring, S. Agarwal, *ACS Macro Lett.* **2013**, *2*, 597–600.
- [95] P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* **1942**, *10*, 51–61.
- [96] M. L. Huggins, *J. Chem. Phys.* **1941**, *9*, 440.
- [97] P. C. Hiemenz, T. Lodge, *Polymer Chemistry*, CRC Press, Boca Raton, **2007**.
- [98] Z. Zhao, Z. Li, Q. Xia, H. Xi, Y. Lin, *Chem. Eng. J.* **2008**, *142*, 263–270.
- [99] I. Colombo, M. Grassi, M. Fermeglia, R. Lapasin, S. Pricl, *Fluid Phase Equilib.* **1996**, *116*, 148–161.
- [100] S. Zhou, C. Wu, *Macromolecules* **1996**, *29*, 4998–5001.
- [101] D. Kuckling, J. Hoffmann, M. Plötner, D. Ferse, K. Kretschmer, H.-J. P. Adler, K.-F. Arndt, R. Reichelt, *Polymer* **2003**, *44*, 4455–4462.
- [102] D. Roy, W. L. A. Brooks, B. S. Sumerlin, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7214–7243.
- [103] D. Ito, K. Kubota, *Macromolecules* **1997**, *30*, 7828–7834.
- [104] Y. Maeda, T. Nakamura, I. Ikeda, *Macromolecules* **2001**, *34*, 1391–1399.
- [105] F. A. Plamper, M. Ruppel, A. Schmalz, O. Borisov, M. Ballauff, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **2007**, *40*, 8361–8366.
- [106] G. Burillo, E. Bucio, E. Arenas, G. P. Lopez, *Macromol. Mater. Eng.* **2007**, *292*, 214–219.
- [107] J.-F. Lutz, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2008**, *46*, 3459–3470.
- [108] M. Mertoglu, S. Garnier, A. Laschewsky, K. Skrabania, J. Storsberg, *Polymer* **2005**, *46*, 7726–7740.
- [109] M. Heskins, J. E. Guillet, *J. Macromol. Sci. Chem.* **1968**, *2*, 1441–1455.
- [110] S. H. Gehrke, *Adv. Polym. Sci.* **1993**, *110*, 81–144.
- [111] S.-Y. Lin, K.-S. Chen, R.-C. Liang, *Polymer* **1999**, *40*, 2619–2624.
- [112] T. Sun, G. Wang, L. Feng, B. Liu, Y. Ma, L. Jiang, D. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 357–360.

-
- [113] N. Ben-Tal, D. Sitkoff, I. A. Topol, A.-S. Yang, S. K. Burt, B. Honig, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 450–457.
- [114] D. A. Dixon, K. D. Dobbs, J. Valentini, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 13435–13439
- [115] K. Otake, H. Inomata, M. Konno, S. Saito, *Macromolecules* **1990**, *23*, 283–289.
- [116] H. Inomata, S. Goto, S. Saito, *Macromolecules* **1990**, *23*, 4887–4888.
- [117] E. C. Cho, J. Lee, K. Cho, *Macromolecules* **2003**, *36*, 9929–9934.
- [118] D. Kuckling, H.-J. P. Adler, K.-F. Arndt, L. Ling, W. D. Habicher, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 273–280.
- [119] Y. Okada, F. Tanaka, *Macromolecules* **2005**, *38*, 4465–4471.
- [120] H. Kojima, F. Tanaka, *Macromolecules* **2010**, *43*, 5103–5113.
- [121] Y. Ono, T. Shikata, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 1511–1513.
- [122] A. Arce, F. Fornasiero, O. Rodriguez, C. J. Radke, J. M. Prausnitz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 103–108.
- [123] O. Schepelina, I. Zharov, *Langmuir* **2008**, *24*, 14188–14194.
- [124] B. Tangeysh, M. Fryd, M. A. Ilies, B. B. Wayland, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8955–8957.
- [125] P. van de Wetering, N. J. Zuidam, M. J. van Steenbergen, O. A. van der Houwen, W. J. M. Underberg, W. E. Hennink, *Macromolecules* **1998**, *31*, 8063–8068.
- [126] C. Li, L. Xu, M. Zhai, J. Peng, J. Li, *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *120*, 2027–2033.
- [127] C. Li, G. Wang, H. Gao, M. Zhai, J. Li, *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, 39998.
- [128] M. V. Fedorov, J. M. Goodman, S. Schumm, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10854–10856.
- [129] K. B. Rembert, J. Paterová, J. Heyda, C. Hilty, P. Jungwirth, P. S. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10039–10046.
- [130] W. Kunz, *Curr. Opin. Colloid In.* **2010**, *15*, 34–39.
- [131] W. Kunz, *Specific Ion Effects*, World Scientific Pub. Co., Singapore, Hackensack, New York, **2010**.
- [132] K. J. Tielrooij, N. Garcia-Araez, M. Bonn, H. J. Bakker, *Science* **2010**, *328*, 1006–1009.
- [133] R. Freitag, F. Garret-Flaudy, *Langmuir* **2002**, *18*, 3434–3440.
- [134] A. W. Omta, M. F. Kropman, S. Woutersen, H. J. Bakker, *Science* **2003**, *301*, 347–349.
- [135] J. D. Batchelor, A. Olteanu, A. Tripathy, G. J. Pielak, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1958–1961.
- [136] Y. Zhang, P. Cremer, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2006**, *10*, 658–663.
- [137] Y. Zhang, S. Furryk, D. E. Bergbreiter, P. S. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14505–14510.
- [138] L. Patra, A. Vidyasagar, R. Toomey, *Soft Matter* **2011**, *7*, 6061–6067.
- [139] E. A. Algaer, N. F. A. van der Vegt, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 13781–13787.

- [140] J. Heyda, J. C. Vincent, D. J. Tobias, J. Dzubiella, P. Jungwirth, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 1213–1220.
- [141] H. Du, R. Wickramasinghe, X. Qian, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 16594–16604.
- [142] H. I. Okur, J. Kherb, P. S. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5062–5067.
- [143] H. Fu, X. Hong, A. Wan, J. D. Batteas, D. E. Bergbreiter, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 452–458.
- [144] H. G. Schild, M. Muthukumar, D. A. Tirrell, *Macromolecules* **1991**, *24*, 948–952.
- [145] H. Ringsdorf, J. Venzmer, F. M. Winnik, *Macromolecules* **1991**, *24*, 1678–1686.
- [146] K. Mukae, M. Sakurai, S. Sawamura, K. Makino, S. W. Kim, I. Ueda, K. Shirahama, *Phys. Chem.* **1993**, *97*, 737–741.
- [147] R. O. Costa, R. F. Freitas, *Polymer* **2002**, *43*, 5879–5885.
- [148] C.-T. Tao, T.-H. Young, *Polymer* **2005**, *46*, 10077–10084.
- [149] M. C. Arndt, G. Sadowski, *Macromolecules* **2012**, *45*, 6686–6696.
- [150] S. Dixit, J. Crain, W. Poon, J. Finney, A. K. Soper, *Nature* **2002**, *416*, 829–832.
- [151] G. Zhang, C. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1376–1380.
- [152] C. H. Hofmann, F. A. Plamper, C. Scherzinger, S. Hietala, W. Richtering, *Macromolecules* **2013**, *46*, 523–532.
- [153] J. Walter, J. Sehart, J. Vrabec, H. Hasse, *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 5251–5259.
- [154] F. Tanaka, T. Koga, F. Winnik, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 028302.
- [155] F. Tanaka, T. Koga, F. Winnik, *Prog. Coll. Pol. Sci. S.* **2009**, *136*, 1–7.
- [156] A. Halperin, *Langmuir* **1999**, *15*, 2525–2533.
- [157] A. Halperin, G. Fragneto, M. Sferrazza, *Langmuir* **2007**, *23*, 10603–10617.
- [158] A. Halperin, M. Kröger, *Macromolecules* **2011**, *44*, 6986–7005.
- [159] R. K. Lewus, G. Carta, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 1548–1558.
- [160] J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *11*, 55–75.
- [161] C. Rehbock, V. Merk, L. Gamrad, R. Streubel, S. Barcikowski, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 3057–3067.
- [162] P. Christen, *Biochemie. Eine Einführung*, Springer, Berlin, **2005**.
- [163] D. Dahlhaus, *Dissertation*, Universität Duisburg-Essen, **2007**.
- [164] S. H. Brewer, W. R. Glomm, M. C. Johnson, M. K. Knag, S. Franzen, *Langmuir* **2005**, *21*, 9303–9307.
- [165] L. Sun, Z. Zhang, S. Wang, J. Zhang, H. Li, L. Ren, J. Weng, Q. Zhang, *Nanoscale Res. Lett.* **2009**, *4*, 216–220.
- [166] S. Choi, B.-C. Choi, C. Xue, D. Leckband, *Biomacromolecules* **2013**, *14*, 92–100.
- [167] A. Kusumo, L. Bombalski, Q. Lin, K. Matyjaszewski, J. W. Schneider, R. D. Tilton, *Langmuir* **2007**, *23*, 4448–4454.
- [168] D. M. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, William Andrew, Amsterdam, **2010**.
- [169] K. A. Reinhardt, W. Kern, *Handbook of Silicon Wafer Cleaning Technology*, William Andrew, Norwich, **2008**.

-
- [170] L. B. Freund, S. Suresh, *Thin Film Materials. Stress, Defect Formation, and Surface Evolution*, Cambridge University Press, Cambridge **2009**.
- [171] J. R. Roth, *Industrial Plasma Engineering*, Inst. of Physics Publ, Bristol, **2001**.
- [172] A. Grill, *Cold Plasma in Materials Fabrication. From Fundamentals to Applications*, IEEE Press, New York, **1994**.
- [173] K. W. Kolasinski, *Surface Science. Foundations of Catalysis and Nanoscience*, Wiley-VCH, West Sussex, Hoboken, **2012**.
- [174] A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533–1554.
- [175] F. Schreiber, *Prog. Surf. Sci.* **2000**, *65*, 151–257.
- [176] T. Balgar, S. Franzka, N. Hartmann, *Appl. Phys. A* **2006**, *82*, 689–695.
- [177] H. Hoffmann, U. Mayer, A. Krischanitz, *Langmuir* **1995**, *11*, 1304–1312.
- [178] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103–1170.
- [179] U. Srinivasan, M. Houston, R. Howe, R. Maboudian, *J. Microelectromech. Syst.* **1998**, *7*, 252–260.
- [180] W. Ashurst, C. Yau, C. Carraro, C. Lee, G. Kluth, R. T. Howe, R. Maboudian, *Sensor. Actuat. A-Phys.* **2001**, *91*, 239–248.
- [181] G. J. Kluth, M. M. Sung, R. Maboudian, *Langmuir* **1997**, *13*, 3775–3780.
- [182] S. Onclin, B. J. Ravoo, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6282–6304.
- [183] P. Silberzan, L. Leger, D. Ausserre, J. J. Benattar, *Langmuir* **1991**, *7*, 1647–1651.
- [184] A. Glaser, J. Foisner, H. Hoffmann, G. Friedbacher, *Langmuir* **2004**, *20*, 5599–5604.
- [185] C. Carraro, O. W. Yauw, M. M. Sung, R. Maboudian, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 4441–4445.
- [186] K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921–2990.
- [187] K. Matyjaszewski, T. P. Davis, *Handbook of Radical Polymerization*, Wiley-VCH, Hoboken, **2002**.
- [188] H. Suzuki, H. M. Nurul, T. Seki, T. Kawamoto, H. Haga, K. Kawabata, Y. Takeoka, *Macromolecules* **2010**, *43*, 9945–9956.
- [189] C. Xue, N. Yonet-Tanyeri, N. Brouette, M. Sferrazza, P. V. Braun, D. E. Leckband, *Langmuir* **2011**, *27*, 8810–8818.
- [190] M. Szwarc, *Nature* **1956**, *178*, 1168–1169.
- [191] M. Szwarc, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2000**, *38*, 1710–1752.
- [192] K. N. Plunkett, X. Zhu, J. S. Moore, D. E. Leckband, *Langmuir* **2006**, *22*, 4259–4266.
- [193] M. Mathieu, A. Friebe, S. Franzka, M. Ulbricht, N. Hartmann, *Langmuir* **2009**, *25*, 12393–12398.
- [194] A. K. Nanda, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2003**, *36*, 1487–1493.

- [195] N. V. Tsarevsky, T. Pintauer, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2004**, *37*, 9768–9778.
- [196] W. A. Braunecker, K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 93–146.
- [197] A. Friebe, *Dissertation*, Universität Duisburg-Essen, **2009**.
- [198] F. Tomicki, D. Krix, H. Nienhaus, M. Ulbricht, *J. Membrane Sci.* **2011**, *377*, 124–133.
- [199] K. Matyjaszewski, T. E. Patten, J. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 674–680.
- [200] T. Pintauer, K. Matyjaszewski, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1087–1097.
- [201] W. Radloff, *Laser in Wissenschaft und Technik*, Spektrum Akad. Verl, Heidelberg, **2010**.
- [202] H. D. Bäuerle, *Laser. Grundlagen und Anwendungen in Photonik, Technik, Medizin und Kunst*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [203] M. Mathieu, N. Hartmann, *New J. Phys.* **2010**, *12*, 125017.
- [204] D. Bäuerle, *Laser Processing and Chemistry*, Springer, Berlin, New York, **2011**.
- [205] H. Urey, *Appl. Opt.* **2004**, *43*, 620–625.
- [206] B. Klingebiel, *Dissertation*, Universität Duisburg-Essen, **2011**.
- [207] R. Hull, *Properties of Crystalline Silicon*, INSPEC the Institution of Electrical Engineers, London, **1999**.
- [208] B. E. A. Saleh, M. C. Teich, *Grundlagen der Photonik*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [209] A. Ashkin, *Phys. Rev. Lett.* **1970**, *24*, 156–159.
- [210] W. D. Phillips, *Rev. Mod. Phys.* **1998**, *70*, 721–741.
- [211] X. Zhang, C. L. Pint, M. H. Lee, B. E. Schubert, A. Jamshidi, K. Takei, H. Ko, A. Gillies, R. Bardhan, J. J. Urban, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 3239–3244.
- [212] T. Sun, G. Qing, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1615–1620.
- [213] H. Inoue, T. Yamamoto, S. Kuwahara, K. Katayama, *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 108–112.
- [214] H. Eugene, *Optics*, Pearson Verlag, San Francisco, **2002**.
- [215] M. Reufer, P. Leyva, I. Lynch, F. Scheffold, *Eur. Phys. J. E* **2009**, *28*, 165–171.
- [216] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, **2005**.
- [217] *Handbuch der Firma Diener für den Gerätetyp Femto QLS*, Nagold, **2008**.
- [218] M. Baerns, *Technische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [219] A. Schröter, *Dissertation*, Universität Duisburg-Essen, **2013**.
- [220] L. Schade, S. Franzka, S. Hardt, H. Wiggers, N. Hartmann, *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *278*, 336–340.
- [221] T. Chen, I. Amin, R. Jordan, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3280–3296.
- [222] N. Weichert, M. Wülker, *Messtechnik und Messdatenerfassung*, Oldenbourg Verlag, München, **2010**.
- [223] C. Demant, A. Springhoff, B. Streicher-Abel, *Industrielle Bildverarbeitung*, Springer, Heidelberg, **2011**.

-
- [224] J. S. Steinhart, S. R. Hart, *Deep-Sea Res. Oceanogr. Abstr* **1968**, *15*, 497–503.
- [225] H. Cheng, L. Shen, C. Wu, *Macromolecules* **2006**, *39*, 2325–2329.
- [226] K. Zhou, Y. Lu, J. Li, L. Shen, G. Zhang, Z. Xie, C. Wu, *Macromolecules* **2008**, *41*, 8927–8931.
- [227] G. Liu, G. Zhang, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 743–747.
- [228] Y. Xia, X. Yin, N. A. D. Burke, H. D. H. Stöver, *Macromolecules* **2005**, *38*, 5937–5943.
- [229] H. G. Schild, D. A. Tirrell, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 4352–4356.
- [230] C. M. Burba, S. M. Carter, K. J. Meyer, C. V. Rice, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 10399–10404.
- [231] P. Kujawa, F. M. Winnik, *Macromolecules* **2001**, *34*, 4130–4135.
- [232] A. Laukkanen, L. Valtola, F. M. Winnik, H. Tenhu, *Macromolecules* **2004**, *37*, 2268–2274.
- [233] W. Loh, L. A. C. Teixeira, L.-T. Lee, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 3196–3201.
- [234] I. Shechter, O. Ramon, I. Portnaya, Y. Paz, Y. D. Livney, *Macromolecules* **2010**, *43*, 480–487.
- [235] S. Musikant, *Optical materials. An introduction to selection and application*, Dekker, New York, **1985**.
- [236] P. W. Zhu, D. H. Napper, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 3155–3160.
- [237] Z. Zhao, Z. Li, Q. Xia, E. Bajalis, H. Xi, Y. Lin, *Chem. Eng. J.* **2008**, *142*, 263–270.
- [238] J. C. Bischof, X. He, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **2005**, *1066*, 12–33.
- [239] H. Eyring, A. E. Stearn, *Chem. Rev.* **1939**, *24*, 253–270.
- [240] I. B. Malham, L. Bureau, *Langmuir* **2010**, *26*, 4762–4768.
- [241] E. I. Tiktopulo, V. N. Uversky, V. B. Lushchik, S. I. Klenin, V. E. Bychkova, *O. B. Ptitsyn, Macromolecules* **1995**, *28*, 7519–7524.
- [242] E. Bittrich, S. Burkert, M. Müller, K.-J. Eichhorn, M. Stamm, P. Uhlmann, *Langmuir* **2012**, *28*, 3439–3448.
- [243] K. Collins, *Methods* **2004**, *34*, 300–311.
- [244] J. G. Speight, N. A. Lange, *Lange's Handbook of Chemistry*, McGraw-Hill, New York, **2005**.
- [245] M. Thomas, *Masterarbeit*, Universität Duisburg-Essen, **2014**.

6.6. Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

6.6.1. Abkürzungen

α -Br	α -Bromoisobutyrylbromid
A	gequollener Zustand einer Polymerbürste
AC	Wechselstrom (eng. alternating current)
A/D	Analog/Digital
AFM	Rasterkraftmikroskop (eng. atomic force microscope)
AOTF	durchstimmbarer akusto-optischer Filter (eng. acusto optical tunable filter)
APS	3-Aminopropyltrimethoxysilan
ATRP	Atom-Transfer-Radikalpolymerisation
B	kollabierter Zustand einer Polymerbürste
BMP	Windows Bitmap (Bildformat)
BNC	Bayonet Neill Concelman (genormte Steckverbindung)
BSA	Bovines Serumalbumin
Bit	Binäre Einheit (eng. binary digit)
n-BuOH	1-Butanol
t-BuOH	tert-Butanol
CCD	ladungsgekoppeltes Bauelement (eng. charge coupled device)
CFD	numerische Strömungsmechanik (eng. computational fluid dynamics)
COM	Computerschnittstelle (eng. component object model)
cw-Laser	Dauerstrichlaser (eng. continous wave laser)
DC	Gleichstrom (eng. direct current)
DIC	differentieller Interferenzkontrast (eng. differential interference contrast)
DLVO	Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek-Theorie
DMAEMA	<i>N,N</i> -Dimethylaminoethylmethacrylat
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DPSS-Laser	Dioden-gepumpter Festkörperlaser (eng. diode pumped solid state laser)

EBL	Elektronenstrahlolithografie (eng. electron beam lithography)
EtOH	Ethanol
FEM	Finite-Elemente-Methode
fps	Bilder pro Sekunde (eng. frames per second)
HDF5	Datenformat (eng. hierarchical data format, Version 5)
IEP	isoelektrischer Punkt
IR	Infrarot
LCST	untere kritische Lösungstemperatur (eng. lower critical solution temperature)
LED	Leuchtdiode (eng. light-emitting diode)
LFM	Lateralkraftmikroskopie (eng. lateral force microscopy)
LM	Lichtmikroskopie
LZW	Lempel-Ziv-Welch-Algorithmus
M	Monomer
ME	Me ₆ Tren/Cu(I)Cl ATRP-System (in DMF)
MeOH	Methanol
Me ₆ Tren	Tris(2-aminoethyl)amin
Mol%	prozentualer Stoffmengenanteil
NIPAAm	<i>N</i> -Isopropylacrylamid
NIR	Nahes Infrarot
NP	Nanopartikel
ODS	Octadecylsiloxan
OTS	n-Octadecyltrichlorsilan
p.A.	pro Analyse
PAL	Videostandard (eng. phase alternating line)
PBS	phosphatgepufferte Salzlösung (eng. phosphate buffered saline)
PCI	Computerschnittstelle (eng. peripheral component interconnect)
PDMAEMA	Poly(<i>N,N</i> -Dimethylaminoethylmethacrylat)
PFDT	1H,1H,2H,2H-Perfluordecyltrichlorsilan
pH	negativer dekadischer Logarithmus der Hydroniumionen-konzentration
pKs	negativer dekadischer Logarithmus der Säurekonstante
PM	PMDETA/Cu(I)Br ATRP-System (in Methanol/Wasser)
PMDETA	<i>N,N,N',N'',N''</i> -Pentamethyldiethylentriamin
PNCpAM	Poly(<i>N</i> -Cyclopropylacrylamid)
PNIPAAm	Poly(<i>N</i> -Isopropylacrylamid)
PNNPAM	Poly(<i>N</i> -Propylacrylamid)
PRE	persistentes Radikal (eng. persistent radical effect)
n-PrOH	1-Propanol
i-PrOH	2-Propanol

PVD	physikalische Gasphasenabscheidung (eng. physical vapor deposition)
REM	Rasterelektronenmikroskop
RJ45	genormte Steckverbindung (eng. registered jack 45)
RMS	mittl. quadratische Abweichung (eng. root mean square)
RS232	serielle Computerschnittstelle (eng. radio sector 232)
Rev.	Versionsnummer (eng. revision)
S1, S2, S3	Zellensegmente der Durchflussskammer
SAM	selbstorganisierende organische Monoschicht (eng. self-assembled monolayer)
SCPI	standardisierter Befehlssatz zur Programmierung (eng. standard commands for programmable instruments)
TEA	Triethylamin
TEM ₀₀	transversaler elektromagnetischer Grundmode
TIF	Tagged Image File (Bildformat)
TTL	Transistor-Transistor-Logik
UCST	obere kritische Lösungstemperatur (eng. upper critical solution temperature)
USB	serielles Bussystem (eng. universal serial bus)
UV	Ultraviolett
VIS	Visible (sichtbares Licht)
VISA	industrielle standardisierte Programmierschnittstelle (eng. virtual instrument software architecture)
Vol%	prozentualer Volumenanteil
WW	Wechselwirkung
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (eng. X-ray photoelectron spectroscopy)

6.6.2. Symbole

$[A]$	relative Konzentration der gequollenen Ketten.....	–
$[B]$	relative Konzentration der kollabierten Ketten	–
a	Länge einer Monomereinheit.....	m
a_{Digi}	digitale Gitterkonstante.....	px
a_{Real}	physische Gitterkonstante.....	m
A_g	Absorptionsgrad	–
A_{kk}	Flächenbedarf einer einzelnen Kette.....	m ²
A_M	Frequenzfaktor	1/s
$b_{\ln K}$	Achsenabschnitt der linearisierten Van't-Hoff-Form	–
b_{Hyst}	Breite der Hysterese	°C
c_p	spezifische Wärmekapazität.....	J/(kg·K)
C_p	molare Wärmekapazität	J/(mol·K)
$C_{p,\text{lc}}$	C_p an der LCST.....	J/(mol·K)
c	Konzentration.....	mol/L
d	Schichtdicke d	m
d_{Max}	d im gequollenen Zustand.....	m
d_{Min}	d im kollabierten Zustand	m
Δd	Schichtdickenänderung	m
D	Diffusionskoeffizient/thermische Diffusivität.....	m ² /s
d_0	1/e ² -Strahldurchmesser des unfokussierten Laserstrahls	m
$d_{1/e^2}(z)$	1/e ² -Strahldurchmesser des fokussierten Laserstrahls an einer z-Koordinate innerhalb der Strahltaile	m
d_{Min}	minimaler 1/e ² -Spotdurchmesser im Fokuspunkt.....	m
d_{kk}	Abstand zweier benachbarter Ketten	m
d_l	Linsendurchmesser	m
d_{MM}	Monomerabstand innerhalb einer Kette.....	m
d_r	charakteristische Länge eines Rohrs.....	m
E_1, E_2, \dots	gequantelte Energiezustände.....	J, eV
E_A	Aktivierungsenergie	J/mol
$\text{Eff}(\lambda)$	Effizienzkurve einer Kamera	–
$\text{Em}(\lambda)$	Emissionskurve einer Beleuchtungsquelle	–
f	Brennweite	m
F	Fokuspunkt (r, f) mit $r = 0$	m
$f(z)$	Abschwächungsfunktion	1/m
F_{Kette}	freie Energie einer Kette.....	J
F'_{Kette}	freie Energie einer Kette ($k_B T$ -skaliert).....	–
Gr	Grashof-Zahl	–

$Gw(s,x,y)$ Grauwert des Bildpunkts eines Bildes s an Koordinate (x,y) –

stationäre Heiz/Kühlexperimente:

$\overline{Gw}(s)$ mittlerer Gw eines Bildes s –

$\overline{Gw}^*(s)$ skaliertes mittlerer Gw eines Bildes s –

stationäre Lasereperimente:

$Gw_H(s,x,y)$ Gw eines Hintergrundbildes s an Koordinate (x,y) –

$\overline{Gw}_H(x,y)$ Gw gemittelt über Bilder für Hintergrundabzug..... –

$Gw'(s,x,y)$ hintergrundkorrigierter Gw eines Bildes s –

$\overline{Gw}'(s,r)$ gemitteltes Gw-Profil über alle Radien r in einem Bild s –

stroboskopische Lasereperimente:

$\overline{Gw}(s,r)$ mittlerer Gw für ausgewählte Radien eines Bildes s –

$\overline{Gw}_H(r)$ mittlerer Gw gemittelt aus Radien für Hintergrundabzug –

$\overline{Gw}'(s,r)$ hintergrundkorrigierter mittlerer Gw für ausgewählte
Radien r eines Bildes s –

$\overline{Gw}^{I*}(s,r)$ skaliertes $\overline{Gw}'(s,r)$ –

ΔG Änderung der freien (Schalt)-Enthalpie J/mol

ΔG_{lc} ΔG an der LCST J/mol

h Höhe innerhalb der Schichtdicke..... m

H_x Modellparameter in der Flory-Huggins Theorie..... –

ΔH Änderung der Enthalpie J/mol

ΔH_{lc} ΔH an der LCST J/mol

h Plancksches Wirkungsquantum J·s

i Bereichsvariable px, –

$I(r)$ radiales Intensitätsprofil –

$I_0(x)$ modifizierte Besselfunktion nullter Ordnung –

I_d Heizdrahtstrom..... A

$I_{d,Max}$ maximaler I_d A

$I_{d,Mess}$ gemessener I_d A

$I_{d,Theo}$ theoretischer I_d A

I_{Max} Intensitätsmaximum..... –

j Bereichsvariable px, –

K Gleichgewichtskonstante –

K_{ATRP} Gleichgewichtskonstante bei der ATRP..... –

k Geschwindigkeitskonstante 1/s

k_{Eff} gemessene effektive Geschwindigkeitskonstante 1/s

$k_{Eff}^{A \rightarrow B}$ k_{Eff} für das Kollabieren 1/s

$k_{\text{Eff}}^{\text{B} \rightarrow \text{A}}$	k_{Eff} für das Quellen	1/s
k_{M}	Modellgeschwindigkeitskonstante	1/s
$k_{\text{M}}^{\text{A} \rightarrow \text{B}}$	k_{M} für das Kollabieren	1/s
$k_{\text{M}}^{\text{B} \rightarrow \text{A}}$	k_{M} für das Quellen	1/s
k_{Abbr}	k für Kettenabbruch	1/s
k_{Prog}	k für Kettenwachstum	1/s
k_{Akt}	k für Bildung der lebenden Spezies	1/s
k_{Deakt}	k für Bildung der schlafenden Spezies	1/s
k_{B}	Boltzmann-Konstante	J/K
L	Konturlänge	m
l_{a}	optische Eindringtiefe	m
l_{k}	Kuhnlänge	m
m	Masse	kg
m_{lnK}	Steigung der linearisierten Van't-Hoff-Form	K
M_{n}	Monomergewicht	kg/mol
M_{x}	x-Koordinate des Mittelpunkts	px, m
M_{y}	y-Koordinate des Mittelpunkts	px, m
N	Polymerisationsgrad	Monomere/Kette
n	Stoffmenge	mol
n_1	Stoffmengenanteil der Polymerkomponente	–
n_2	Stoffmengenanteil der Lösungsmittelkomponente	–
N_{A}	Avogadro-Konstante	1/mol
NA	numerische Apertur	–
n_{b}	Brechungsindex	–
$n_{\text{b},0}$	Brechungsindex der kollabierten Schicht	–
Oz	Oxidationszahl	–
P	Laser- oder Heizleistung	W
p_{Osm}	osmotischer Druck	Pa
Δp_{Osm}	Änderung des osmotischen Drucks	Pa
q	Anzahl nächster Nachbarn in einem Gitter	–
\dot{Q}_{s}	Quellterm	W/m ³
r	Radius	px, m
r_{Min}	minimaler Radius r	px, m
r_{End}	maximaler Radius r	px, m
r_{lc}	Radius r an der LCST bei $S = 0.5$	px, m
R	ideale Gaskonstante	J/(mol·K)
Ra	Rayleigh-Zahl	–
R_{d}	Heizdrahtwiderstand	Ω
Re	Reynolds-Zahl	–
Re_{Krit}	kritische Reynolds-Zahl	–

R_e	End-zu-End Abstand.....	m
R_f	Flory-Radius	m
R_g	Gyrationsradius einer Einzelkette.....	m
$R_{g,Max}$	R_g in der Knäuelkonformation.....	m
$R_{g,Min}$	R_g in der Globulikonformation.....	m
R_{Gel}	Radius eines Gels.....	m
R_h	hydrodynamischer Radius einer Einzelkette	m
$R_{h,Max}$	R_h in der Knäuelkonformation.....	m
$R_{h,Min}$	R_h in der Globulikonformation.....	m
$R_{Picolog}$	Thermistorwiderstand	Ω
R_s	Molekülschwerpunkt mit (x,y,z).....	m
r_t	truncation ratio	—
R_x	Reflexionsgrad.....	—
$R_x(\lambda)$	wellenlängenabhängiger Reflexionsgrad	—
\overline{R}_x	wellenlängengemittelter $R_x(\lambda)$	—
\overline{R}_x^*	wellenlängengemittelter, gewichteter $R_x(\lambda)$	—
s	Bildindex.....	—
S	Quellgrad	—
S^*	quasistationärer Quellgrad (strobos. Experiment).....	—
S_∞^*	Anfangsquellgrad beim Quellen, bzw. Endquellgrad beim Kollabieren.....	—
S_0^*	Anfangsquellgrad beim Kollabieren, bzw. Endquellgrad beim Quellen	—
S_v	Quellverhältnis	—
S_x	Modellparameter in der Flory-Huggins Theorie.....	—
ΔS	Änderung der Entropie.....	J/(mol·K)
ΔS_{lc}	ΔS an der LCST.....	J/(mol·K)
t	Zeit	s
$t_{1/2}$	Zeitdauer eines Heizzyklus.....	s
t_E	Endzeitpunkt des Quellprozesses.....	s
T_g	Transmissionsgrad.....	—
T	Temperatur	K, °C
T^*	auf LCST skalierte Temperatur.....	K, °C
T_0	Umgebungstemperatur bzw. Badtemperatur.....	K, °C
$T_s(r)$	radiales Temperaturprofil	K, °C
$\Delta T_s(r)$	radialer Temperaturanstieg.....	K, °C
ΔT_{Max}	maximaler Temperaturanstieg im Zentrum	K, °C
T_c	kritische Lösungstemperatur.....	°C
T_{lc}	untere kritische Lösungstemperatur.....	°C
T_{uc}	obere kritische Lösungstemperatur	°C

\bar{u}	mittlere Strömungsgeschwindigkeit	m/s
U	innere Energie	J
U_1	U des reinen Polymerzustands	J
U_2	U des reinen Lösungsmittelzustands	J
U_{12}	U der Polymer/Lösungsmittelmischung	J
ΔU	Änderung der inneren Energie	J
U_{AOTF}	Steuerspannung des AOTF	V
U_d	Spannungsabfall am Heizdraht	V
$U_{d,Mess}$	gemessener Spannungsabfall am Heizdraht	V
U_{Photo}	Spannungsabfall an der Photodiode	V
$U_{Picolog}$	Spannungsabfall am Thermistor	V
v	Schaltgeschwindigkeit	1/s
V	Volumen	m ³
V_{Max}	V im gequollenen Zustand	m ³
V_{Min}	V im kollabierten Zustand	m ³
\dot{V}	Volumenstrom	m ³ /s
x, y, z	Koordinaten im kartesischen Koordinatensystem	px, m
Y	Mittelpunkt einer Schaltstruktur mit (x,y)	px, m
z_r	Rayleigh-Länge	m
α	Absorptionskoeffizient	1/m
α_{Linse}	halber objektivseitiger Öffnungswinkel	°
β	Öffnungsfaktor	s/m ²
δ	Deltafunktion (Modell Oberflächenabsorption)	1/m
ϵ	Energiebeitrag einer Wechselwirkung	J
ϵ_{11}	ϵ zwischen Lösungsmittelmolekül/ Lösungsmittelmolekül	J
ϵ_{22}	ϵ zwischen Polymersegment/ Polymersegment	J
ϵ_{12}	ϵ zwischen Lösungsmittelmolekül/ Polymersegment	J
η	dynamische Viskosität	Pa·s
θ	Gangunterschied	°
θ_1	θ im gequollenen Zustand	°
θ_2	θ im kollabierten Zustand	°
$\Delta\theta$	Gangunterschiedänderung	°
κ	Wärmeleitfähigkeit	W/(m·K)
λ	Wellenlänge	m
λ_{konst}	konstruktiv interferierendes λ	m
λ_{dest}	destruktiv interferierendes λ	m
Λ	Konstante als Funktion der truncation ratio	–
ν	Frequenz	1/s

ξ	Bereichsvariable	px, rel
ρ	Dichte.....	kg/m ³
σ	Pfropfdichte.....	Ketten/m ²
Σ	reduzierte Anbindungsichte	–
τ	Zeitkonstante.....	s
$\tau_{\text{Eff}}^{\text{A} \rightarrow \text{B}}$	τ für das Kollabieren	s
$\tau_{\text{Eff}}^{\text{B} \rightarrow \text{A}}$	τ für das Quellen.....	s
φ	Segmentdichte	Segmente/m
φ_1	Volumenanteil der Polymerkomponente	–
φ_2	Volumenanteil der Lösungsmittelkomponente	–
X	Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter	–
X_{H}	enthalpischer Teil von X.....	–
X_{S}	entropischer Teil von X	–
ω_0	1/e ² -Strahlradius des unfokussierten Laserstrahls.....	m
$\omega_{1/e^2}(z)$	1/e ² -Strahlradius des fokussierten Laserstrahls an einer z-Koordinate innerhalb der Strahlteile	m
ω_{Min}	minimaler 1/e ² -Spotradius im Fokuspunkt	m

Anmerkung zum Symbolverzeichnis: Dimensionslose Größen sowie relative zwischen 0 und 1 bzw. 0 % und 100 % skalierte Größen besitzen keine Einheit. Sie werden mit einem Trennstrich – gekennzeichnet.

6.7. Publikationsliste

6.7.1. Referierte Publikationen

1. C. Amiri Naini, S. Franzka, S. Frost, M. Ulbricht, N. Hartmann, „Probing the Intrinsic Switching Kinetics of Ultrathin Thermoresponsive Polymer Brushes“, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 4513–4516.
2. C. Amiri Naini, M. Thomas, S. Franzka, S. Frost, M. Ulbricht, N. Hartmann, „Hofmeister Effect of Sodium Halides on the Switching Energetics of Thermoresponsive Polymer Brushes“, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, 34, 417–422.

6.7.2. Fachvorträge und Poster

1. DPG Frühjahrstagung, Dresden, Deutschland, 13. – 18. März 2011
„Intrinsic Switching Kinetics of Ultrathin Thermoresponsive Polymer Brushes“
2. EMRS Spring Meeting & Exhibit, Strasbourg, Frankreich, 14. – 18. Mai 2012
„Dynamic Photothermal Laser Manipulation of Surface-Grafted Thermoresponsive Polymer Brushes“
3. Faraday Discussion 160, Oxford, Großbritannien, 3. – 5. September 2012
„Hofmeister Effect of Sodium Halides on the Switching Energetics of Ultrathin Thermoresponsive Polymer Brushes“
4. Bunsentagung 112th, Karlsruhe, Deutschland, 9. – 11. Mai 2013
„Intrinsic Switching Thermodynamics and Kinetics of Ultrathin Thermoresponsive Polymer Brushes in Halide Solutions“

6.8. Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die durch ihre fachliche und persönliche Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

- PD Dr. Nils Hartmann danke ich ganz besonders für die spannende Aufgabenstellung und für die stete Betreuung von Anfang an, während meiner Bachelor-, Vertiefungs-, Masterarbeit bis hin zum Abschluss meiner Promotion, in Form von Anregungen, Erklärungen und zahlreichen konstruktiven Diskussionen.
- Prof. Dr. Mathias Ulbricht gilt mein Dank für die Übernahme des Zweitgutachtens und für das kontinuierliche Interesse an meinen Ergebnissen im Rahmen einer sehr erfolgreichen Kooperation.
- Prof. Dr. Eckart Hasselbrink danke ich für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und für die kontinuierliche Unterstützung meiner Arbeit sowie für alle konstruktiven Anregungen.
- Dr. Steffen Franzka danke ich besonders für die gemeinsame Entwicklung und Verbesserung des experimentellen Aufbaus. Aber auch für die vielen lehrreichen Diskussionen, insbesondere zu den Themen Mechanik, Optik und Mikroskopie, möchte ich mich bedanken. In diesem Zusammenhang danke ich auch Jürgen Leistikow für die Entwicklung der elektronischen Schaltungen.
- Marc Thomas danke ich für seine sehr erfolgreiche Mitarbeit an diesem Projekt im Rahmen einer abgeschlossenen Bachelor-, Vertiefungs- und Masterarbeit. Ohne dessen tatkräftige Unterstützung wäre diese große Ergebnisvielfalt nicht möglich gewesen. Ich wünsche ihm eine erfolgreiche Fortführung des Projekts im Rahmen seiner Promotion.
- Steven Gilligan danke ich für seine sehr erfolgreiche Mitarbeit an diesem Projekt im Rahmen des RISE-Praktikumsprogramms des DAAD.

- Dr. Sven Frost und Martyna Gajda aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Mathias Ulbricht danke ich für die gemeinsame Durchführung der Polymerisationsexperimente aber auch für alle Diskussionen rund um das Thema ATRP.
- Martin Jerman aus der Optikwerkstatt danke ich für die Herstellung der Träger-substrate und für die Durchführung der optischen Rechnungen.
- Andreas Beckel und Dr. Martin Geller aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Axel Lorke danke ich für die gemeinsame Durchführung der Strukturierungsschritte mittels Elektronenstrahlolithografie.
- Lei Deng und Dr. Irenäus Wloka aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Andreas Kempf danke ich für die gemeinsame Entwicklung des geometrischen Modells und Formulierung der Randbedingungen für die FEM-Rechnungen.
- Ulrich Hagemann aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Hermann Nienhaus danke ich für die Durchführung der XPS-Messungen und Aufbereitung der Messdaten.
- Allen Mitgliedern unserer Arbeitsgruppe danke ich für die gute Zusammenarbeit und die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre. Mein besonderer Dank gilt den aktiven Mitgliedern der Laserstrukturierungs-Gruppe Martin und Lina Schade. Aber auch bei den ehemaligen Gruppenmitgliedern Dr. Anja Schröter, Dennis Behrenberg, Dr. Mareike Mathieu und insbesondere Dr. Benjamin Klingebiel möchte ich mich für die gemeinsame schöne Zeit bedanken.
- Der Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie e.V. (VCI) danke ich für die finanzielle Förderung meines Projekts im Rahmen eines Chemie-fonds-Stipendiums.
- Abschließend möchte ich mich ganz besonders bei meiner Familie und meinen Freunden für die kontinuierliche persönliche Unterstützung bedanken.

6.9. Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

6.10. Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

„Intrinsische Schaltkinetik und Thermodynamik
thermoresponsiver Polymerbürsten“

selbst verfasst und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen benutzt habe und die Arbeit in dieser oder ähnlicher Form noch bei keiner anderen Universität eingereicht wurde.

Duisburg, im Juli 2014

Crispin Amiri Naini

Crispin Amiri Naini

